Berenice Anina Dedavid Carmem Isse Gomes Giovanna Machado



MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Aplicações e preparação de amostras

Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores

edição do
Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálise (CEMM) do IDEIA-PUCRS

ediPUCRS

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA
Aplicações e preparação de amostras

Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores

Berenice Anina Dedavid
Carmem Isse Gomes
Giovanna Machado

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA
Aplicações e preparação de amostras

Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores

EDIPUCRS

PORTO ALEGRE
2007

Capa: Vinícius de Almeida Xavier

Diagramação: Gabriela Viale Pereira

Revisão: Daniela Origem

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

D299m Dedavid, Berenice Anina

Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores [recurso eletrônico] / Berenice Anina Dedavid, Carmem Isse Gomes, Giovanna Machado. – Porto Alegre : EDIPUCRS, 2007.

60 p.
ISBN: 978-85-7430-702-2
Edição do CEMM - Centro de Microscopia e Microanálises do IDÉIAPUCRS - Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento

1. Microscopia Eletrônica. I. Gomes, Carmem Isse. II. Machado, Giovanna. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento. Centro de Microscopia e Microanálises. IV. Título.

CDD 502.8

Ficha Catalográfica elaborada pelo
Setor de Tratamento da Informação da BC-PUCRS

EDIPUCRS
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 33
Caixa Postal 1429
90619-900 Porto Alegre, RS - BRASIL
Fone/Fax: (51) 3320-3523
E-mail: edipucrs@pucrs.br
http://www.pucrs.br/edipucrs/

SUMÁRIO

PREFÁCIO

Livros desempenham o papel mais importante no desenvolvimento da ciência e da tecnologia, assim como em outras áreas do pensamento. Porém, apesar de todo o progresso tecnológico, ainda não há o que substitua as obras básicas, aquelas que fornecem o ferramental para o bom desempenho dos resultados, no dia-a-dia de um laboratório.

Dentro desse contexto, apresenta-se um guia específico para preparação de amostras metálicas, poliméricas e de materiais semicondutores para a microscopia eletrônica de varredura, como uma ferramenta auxiliar na busca de respostas confiáveis para a caracterização microestrutural. Alguns exemplos estão minuciosamente descritos; partindo do tratamento inicial das amostras, seguindo a descrição do modo de operação do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), indo até a apresentação das imagens com seus respectivos espectros, quando pertinente.

Entende-se que a Microscopia Eletrônica de Varredura é uma ferramenta tão importante e com tantas possibilidades, que pode abrigar, com folga, vários autores relatando suas experiências. Porém, o diferencial desta obra é a abordagem focada na experimentação, com o intuito de desmistificar os procedimentos na preparação de amostras para a microscopia eletrônica de varredura.

Dos três capítulos que compõem este livro, o primeiro é dedicado aos aspectos básicos da microscopia eletrônica de varredura e microanálise que são de interesses também para outras áreas, como a biociência, medicina e odontologia. Os capítulos subseqüentes são dedicados à preparação de amostras de diversos tipos de materiais. È consenso entre os microscopistas que a condição inicial para a obtenção de imagens confiáveis está relacionada com a correta preparação da amostra, como será confirmado pelos exemplos apresentados neste livro.

Profª.Berenice Anina Dedavid
Coordenadora do CEMM
Centro de Microscopia e Microanálise
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

CAPÍTULO 1

MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV)

1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A principal função de qualquer microscópio é tornar visível ao olho humano o que for muito pequeno para tal. A forma mais antiga e usual é a lupa seguida do microscópio óptico, que ilumina o objeto com luz visível ou luz ultravioleta. O limite máximo de resolução dos microscópios ópticos é estabelecido pelos efeitos de difração devido ao comprimento de onda da radiação incidente. Os microscópios ópticos convencionais ficam, então, limitados a um aumento máximo de 2000 vezes, porque acima deste valor, detalhes menores são imperceptíveis. Para aumentar a resolução pode-se utilizar uma radiação com comprimento de onda menor que a luz visível como fonte de iluminação do objeto. Além disso, a profundidade de campo é inversamente proporcional aos aumentos, sendo necessário, então, um polimento perfeito da superfície a ser observada, o que às vezes é incompatível com a observação desejada (KESRENBACHK, 1994).

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca.

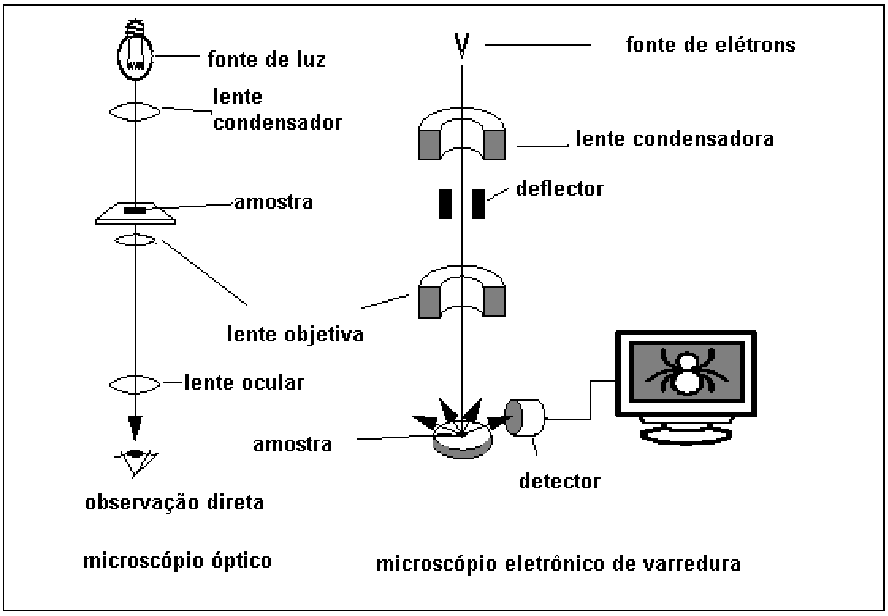


Figura 1.1 - Desenho esquemático para comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura

De Bloglie, em 1925, mostrou o dualismo onda-partícula e, por conseguinte, que o comprimento de onda de um elétron é função de sua energia (DE BLOGLIE, 1925). A energia pode ser comunicada a uma nova partícula carregada por meio de um campo elétrico acelerador. Assim, sob uma voltagem suficientemente grande, por exemplo, 50

kV, elétrons de comprimento de onda extremamente curto (λ=0,005Å) e, portanto, de poder de resolução potencialmente alto como uma fonte de iluminação, podem ser produzidos. Além disto, devido às suas cargas, os elétrons podem ser focalizados por campos eletrostáticos ou eletromagnéticos e, então, são capazes de formar imagens. Eles possuem, portanto, as características essenciais necessárias a um microscópio de alta resolução.

Como resultado tem-se que os aparelhos modernos permitem aumentos de 300.000 vezes ou mais, para a maior parte de materiais sólidos, conservando a profundidade de campo compatível com a observação de superfícies rugosas.

O MEV é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Sua utilização é comum em biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia.

O MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas; valores da ordem de 2 a 5 nanômetros são geralmente apresentados por instrumentos comerciais, enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1 nm (NAGATANI et al. 1987).

Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo. Permite, também, o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, o que é extremamente útil, pois a imagem eletrônica complementa a informação dada pela imagem óptica.

1.2 HISTÓRICO

O MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos. O primeiro trabalho reconhecido descrevendo o conceito de um MEV é o de Knoll (KNOLL,1935). Mais adiante, Von Ardenne em 1938 construiu um microscópio eletrônico de varredura e transmissão (STEM) adaptando bobinas de varredura a um microscópio eletrônico de transmissão (VON ARDENNE, 1938).

O primeiro MEV usado para observar amostras espessas foi descrito por Zworykin e colaboradores em 1942 (ZWORYKIN et al., 1942). Os autores descreveram que a emissão de elétrons secundários poderia ser responsável pelo contraste topográfico da imagem gerada. O coletor foi polarizado positivamente em relação à amostra com 50Volts e os elétrons secundários coletados produziram uma queda de voltagem no resistor. Esta queda de voltagem foi enviada a uma tela de televisão para produzir a imagem; entretanto, a resolução atingida foi de apenas 1μm. Esta resolução foi considerada insatisfatória pela equipe, visto que buscavam atingir uma resolução maior de 0,5 μm atingida pelos microscópios ópticos. Ao reduzir o diâmetro do feixe eletrônico *spot*, bem como aperfeiçoar a razão sinal/ruído, foi construído um novo instrumento. Uma análise detalhada da relação entre aberrações das lentes, brilho do canhão e tamanho do diâmetro do feixe resultou em um método para determinar o tamanho mínimo do diâmetro do feixe em função de sua corrente (ZWORYKIN et al., 1942). A contribuição posterior do grupo foi usar um tubo multiplicador dos elétrons, como um pré-amplificador para a corrente de emissão secundária (elétrons secundários) vinda da amostra, mesmo assim as imagens ainda apresentavam ruído. O sistema

óptico-eletrônico do instrumento consistia de três lentes eletrostáticas com bobinas de varredura posicionadas entre a segunda e terceira lentes apresentando uma resolução aproximada de 50 nm (500Å). A etapa seguinte foi o aperfeiçoamento do detector de elétrons secundários pelo mesmo autor (ZWORYKIN et al., 1942). Porém, a etapa foi seguida por Everhart e Thornley (EVERHART; THORNLEY,1960) que empregaram um cintilador para converter os elétrons em luz, os quais eram, então, transmitidos a um fotomultiplicador.

Desde o primeiro instrumento comercial de 1965 (Cambridge instrumentos científicos – modelo *Stereoscan*), muitos avanços foram obtidos. Atualmente, os modernos microscópios eletrônicos de varredura são equipados com estrutura digital que permite o armazenamento temporário da imagem para observação ou até mesmo a transferência por rede para outras partes do planeta. Além disto, alguns modelos podem operar com baixo vácuo (linhas de ecologia) e outros fazem parte da linha para produção em série, e são utilizados na inspeção e controle de qualidade de fármacos, semicondutores e peças de precisão.

1.3 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um *spot* menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo.

Quando o feixe primário incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se e constitui um volume de interação cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra, conforme figura 1.2. Neste volume, os elétrons e as ondas eletromagnéticos produzidos são utilizados para formar as imagens ou para efetuar análises físico-químicas.

Para serem detectados, as partículas e/ou os raios eletromagnéticos resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra devem retornar à superfície da amostra e daí atingirem o detector. A profundidade máxima de detecção, portanto, a resolução espacial, depende da energia com que estas partículas ou raios atingem o detector, ou são capturadas pelo mesmo. Por exemplo: elétrons retroespalhados possuem maior energia do que os elétrons secundários, assim, o detector de elétrons retroespalhados irá operar na faixa de energia maior e o de elétrons secundários na faixa menor.

A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais

emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados.

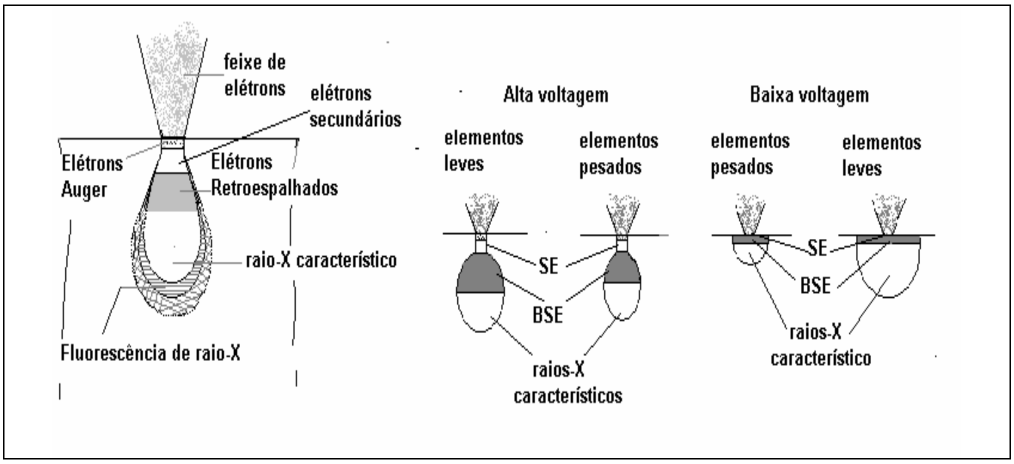


Figura 1.2 - Volume de interação: a) localização dos sinais emitidos pela amostra; b) relação da voltagem para elementos leves e pesados. Figura adaptada de KESTENBACH, 1994.

A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados.

1.3.1 Elétrons Secundários ("*secondary electron*" – SE)

Os elétrons secundários no MEV resultam da interação do feixe eletrônico com o material da amostra. Estes elétrons resultantes são de baixa energia (<50eV), e formarão imagens com alta resolução (3-5 nm). Na configuração física dos MEV comerciais, somente os elétrons secundários produzidos próximos à superfície podem ser detectados. O contraste na imagem é dado, sobretudo, pelo relevo da amostra, que é o principal modo de formação de imagem no MEV. Os elétrons secundários, elétrons de baixa energia, gerados pelas interações elétron-átomo da amostra têm um livre caminho médio de 2 a 20 nm, por isso, somente aqueles gerados junto à superfície podem ser reemitidos e, mesmo estes, são muito vulneráveis à absorção pela topografia da superfície.

1.3.2 Elétrons Retroespalhados (*"backscattering electron"*- BSE)

Os elétrons retroespalhados, por definição, possuem energia que varia entre 50eV até o valor da energia do elétron primário. Os elétrons retroespalhados, com energia próxima à dos elétrons primários, são aqueles que sofreram espalhamento elástico, e são estes que formam a maior parte do sinal de ERE. Os elétrons retroespalhados de alta energia, por serem resultantes de uma simples colisão elástica, provêm de camadas mais superficiais da amostra. Logo, se somente este tipo de elétrons

forem captados, as informações de profundidade contidas na imagem serão poucas se comparadas com a profundidade de penetração do feixe. O sinal de BSE é resultante das interações ocorridas mais para o interior da amostra e proveniente de uma região do volume de interação abrangendo um diâmetro maior do que o diâmetro do feixe primário. A imagem gerada por esses elétrons fornece diferentes informações em relação ao contraste que apresentam: além de uma imagem topográfica (contraste em função do relevo) também obtém-se uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra).

Outros tipos de interações podem ser obtidos pela incidência do feixe primário na amostra, como segue:

- **Elétrons transmitidos**: sofrem espalhamento elástico (espalhamento de Rutherford) sendo, então, os responsáveis pela formação da imagem dos MET (microscópios eletrônicos de Transmissão).
- **Elétrons absorvidos**: perdem toda sua energia na amostra, e, portanto, geram uma corrente elétrica entre a amostra e o porta- amostra, que deverá ser aterrado para descarregá-la e garantir a integridade da mesma.
- **Elétrons Auger**: estes são os elétrons cuja energia (em torno de 1500eV) é característica do elemento que a emite e do tipo de ligação química. Estes elétrons possuem energia máxima de cerca de 2 keV, por isso, pode ser utilizada para análise elementar (principalmente óxidos e filmes muito finos). A profundidade de escape da interação é de aproximadamente 0,2 a 2,0 nm, a análise correspondente a este tipo de sinal é chamada espectroscopia Auger (AS).

1.3.3 Catodoluminescência

Quando materiais isolantes ou semicondutores são bombardeados pelo feixe de elétrons, fótons de grande comprimento de onda (ultravioleta e visível) são emitidos. O espectro obtido depende do material estudado e de sua pureza. Alguns materiais apresentam fluorescência na faixa de luz visível sob o bombardeio de elétrons, conforme ilustrado pelo fósforo dos tubos de raios catódicos. A radiação é, em muitos casos, uma função de níveis de impurezas dentro dos materiais e é muito utilizada em pesquisa de semicondutores e em muitas investigações mineralógicas.

1.3.4 Difração de Elétrons Retroespalhados

A técnica de EBSD (em inglês "Electron BackScatter Diffraction" ou difração de elétrons retroespalhados) permite a análise cristalográfica de um material, ou seja, a determinação da orientação cristalina pontualmente ou em áreas específicas. A superfície da amostra a ser analisada é posicionada no porta-amostras a um ângulo de 70° a 80° em relação ao feixe de elétrons de modo a diminuir o percurso dos elétrons retroespalhados e diminuir a fração de elétrons absorvidos. O feixe de elétrons é direcionado para o ponto ou a área de interesse. O espalhamento elástico dos elétrons incidentes prova a difração na condição de Bragg, como os elétrons da amostra. As figuras de difração são capturadas por uma tela de fósforo posicionada no interior da câmara de vácuo e conectada a uma TV ou câmara CCD. A imagem é processada e então comparada com padrões pré-estabelecidos. A largura das bandas formadas devido à difração está relacionada com a distância interplanar, e os ângulos entre as bandas correspondem ao ângulo entre os planos cristalinos (PINTO et al., 2003).

1.4 COMPONENTES DO MEV

O MEV convencional apresenta uma coluna óptico-eletrônica adaptada a uma câmara com porta-amostra aterrado, sistema eletrônico, detectores e sistema de vácuo.

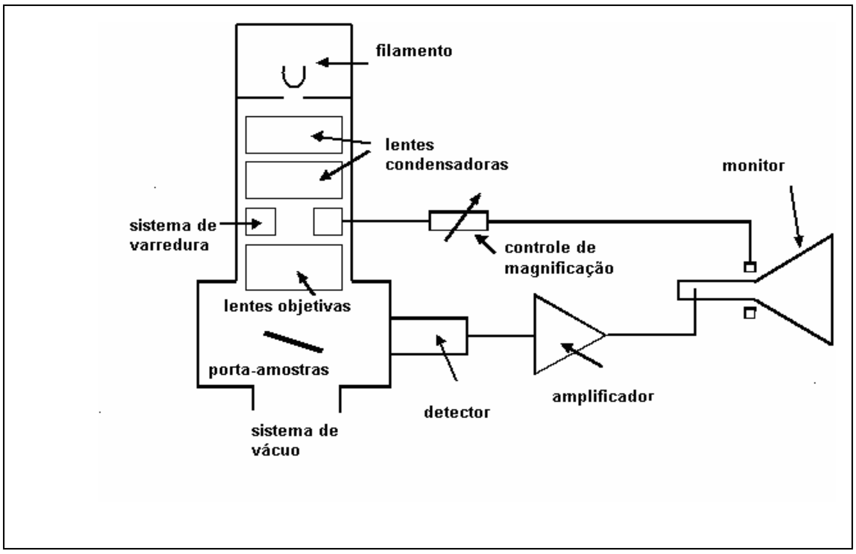


Figura 1.3 - Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV. Adaptado de KESTENBACH, 1994

1.4.1 Coluna Óptico-Eletrônica

O projeto óptico-eletrônico do MEV visa à produção de um pequeno feixe de elétrons de alta intensidade. Bobinas de exploração eletromagnética de dupla deflexão, posicionadas no interior da lente final, são alimentadas por um gerador de varredura e fazem com que o feixe explore a superfície da amostra, seqüencialmente, iluminando áreas de aproximadamente 10 nm de diâmetro.

1.4.3 Câmara da Amostra

O compartimento onde são inseridas as amostras é chamado de câmara de amostras. A pressão na câmara é de, aproximadamente, 10^{-6} Torr ou menor e na pré-câmara, para os modelos que a apresentam, é de 10^{-3} Torr. A parte externa da câmara pode apresentar botões para ajustes manuais que permitem variar deslocamento da amostra segundo três direções (x, y, z), a rotação da amostra, sendo que estes também podem ser acessados via *software*.

1.4.3 Fonte de geração do feixe

A fonte de elétrons é chamada de canhão eletrônico e é composta basicamente por três elementos: filamento de tungstênio (W) ou de hexaboreto de lantânio (LaB_6) + cátodo (cilindro de Whenelt) + ânodo. O filamento é aquecido (W geralmente a 2500° C), o que causa uma emissão termiônica de elétrons. Os elétrons que são atraídos para o ânodo e mantidos em potencial positivo em relação ao filamento na faixa de 1 a 30 kV. Na figura 1.4 é mostrada uma representação do canhão, observando-se que os três constituintes são mantidos a diferentes potenciais elétricos.

O filamento, percorrido por uma corrente elétrica, emite espontaneamente os elétrons que são acelerados por um campo elétrico que lhes confere energia suficiente para atingir a amostra que está localizada na câmara. Durante o percurso do feixe de elétrons até amostra, existem vários dispositivos eletromagnéticas cuja a função é direcionar o feixe para o ponto de análise, que serão apresentados a seguir.

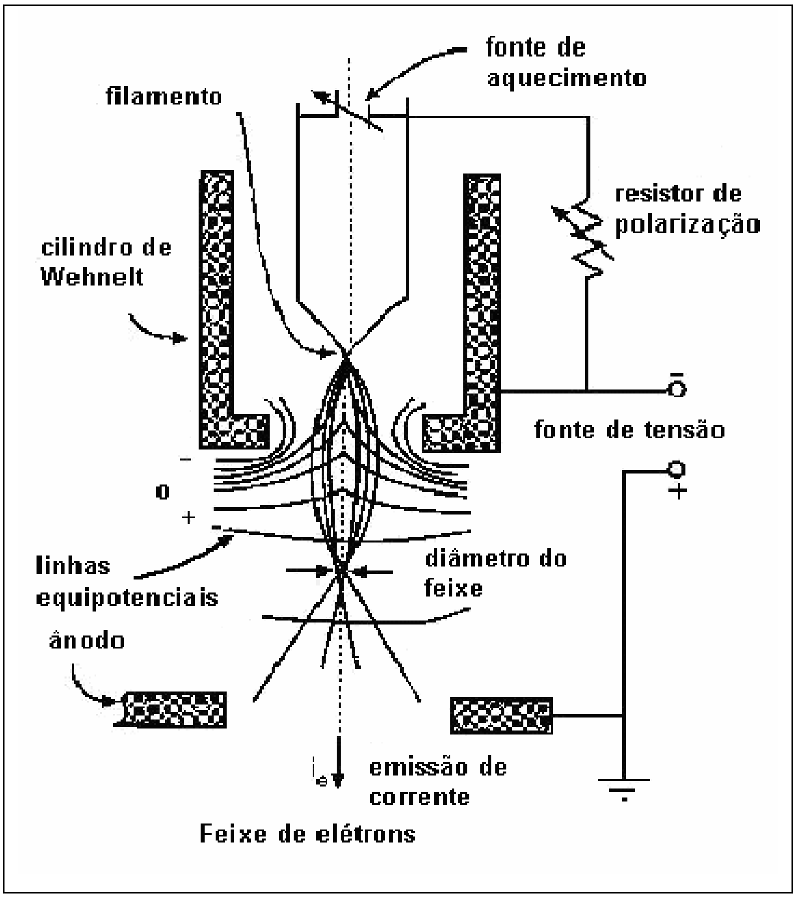


Figura 1.4 - Representação esquemática de canhão eletrônico tradicional com filamento de tungstênio. Adaptada de GOLDSTEIN, 1992.

1.4.4 Detectores

Coletam o sinal emitido pelos diferentes tipos de interações entre o feixe primário e a amostra (elétrons secundários ou retroespalhados, raios-X, elétrons Auger, etc) que ficam ligados a uma tela de visualização e um sistema de gravação de imagens. O detector pode ser um cintilador polarizado positivamente, acelerando os elétrons sobre a área reativa e, a partir desta, transmitindo um sinal através de um guia de luz e um fotomultiplicador aos amplificadores de sinal e aos processadores e, finalmente, para o tubo de raios catódicos. Os **elementos ópticos:** diafragma e lentes eletrostáticas ou magnéticas são responsáveis pela correção das aberrações das aberturas ou cromáticas (redução do diâmetro do feixe e focalização sobre o objeto), e o **Sistema de varredura:** bobinas defletoras comandam o ponto de impacto dos elétrons sobre a amostra.

1.4.4.1 Detector de elétrons secundários

Os elétrons são atraídos para o interior do detector devido à voltagem positiva (200V) da grade localizada na frente do detector. Dentro do detector os elétrons são acelerados até 10kV para um guia de luz de quartzo coberto com material cintilador. Esta aceleração resulta na emissão de fótons que percorrem o guia de luz até o fotomultiplicador que produzirá uma corrente de elétrons. O pulso amplificado gera um ponto na tela de tubos de raios catódicos (TRC).

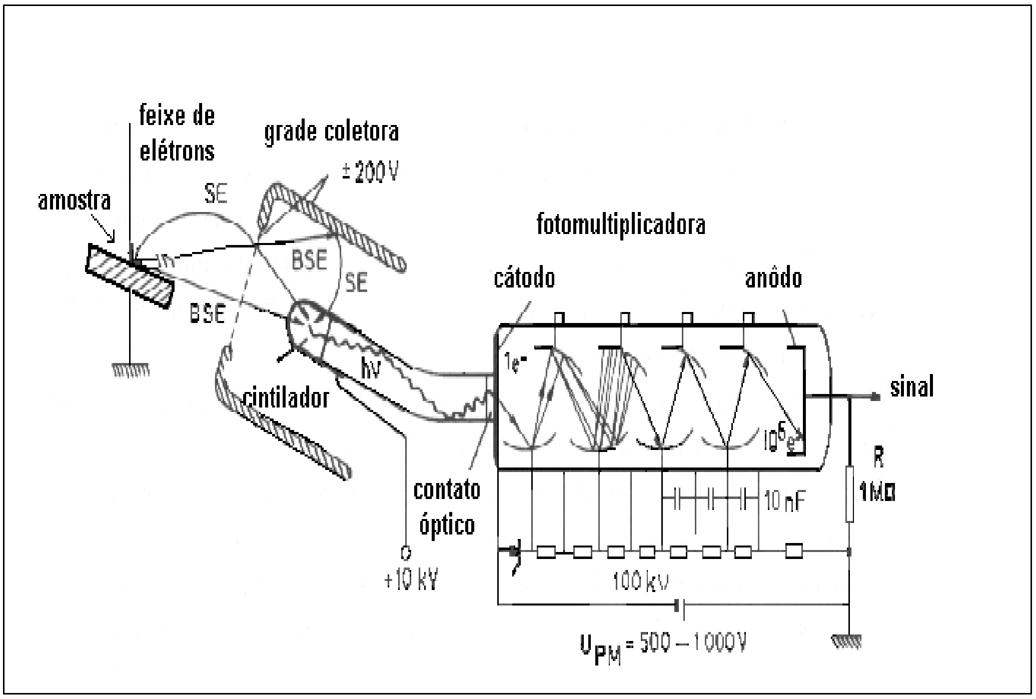


Figura 1.5 - Detector de elétrons secundários. Adaptado de KESTENBACH, 1994.

1.4.4.2 Detector de elétrons retroespalhados

O detector de elétrons retroespalhados pode separar as informações de composição e topografia. Existem dois tipos comerciais sendo utilizados em MEV, o de estado sólido (semicondutor) e o Robison que usa um cintilador para detecção de elétrons retroespalhados, conforme é mostrado na figura 1.6. O detector de estado sólido é o mais moderno, se compõem de um par de semicondutores dispostos simetricamente com o eixo óptico, cuja simetria e disposição dependem do fabricante.

A amplificação é independente do foco da lente e pode se variar rapidamente centralizando-se num ponto fixo da superfície. Embora usando exposição a duas dimensões, as imagens produzidas são caracterizadas por seu aspecto tridimensional e por níveis de cinza relacionados a composição da superfície da amostra O registro da imagem usa um segundo tubo de raios catódicos de alta resolução e um sistema de câmera convencional acoplada ou registro digitalizado. As imagens produzidas pelo detector de BSE (elétrons retroespalhados) são imagens de relativa facilidade de interpretação por equipe não especializada.

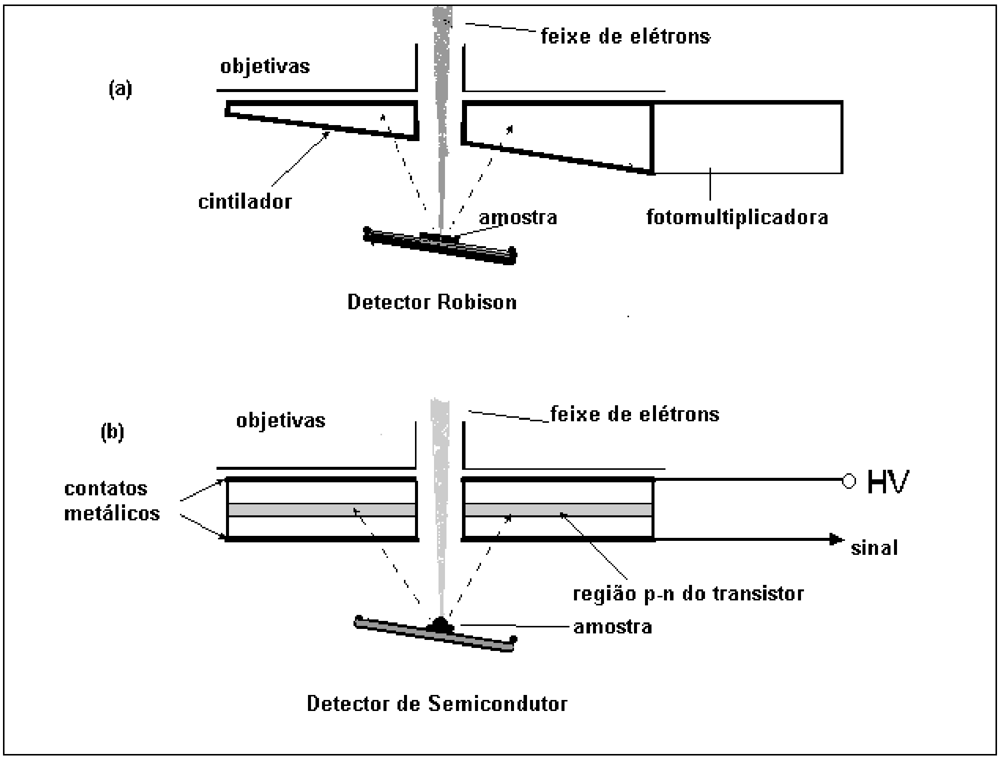


Figura 1.6 - Esquema de funcionamento de detectores de elétrons retroespalhados. Sendo que em (a) o tipo Robison e em (b) o de estado sólido ou semicondutor.

1.4.5 Sistema de Vácuo

Para atingir o vácuo apropriado para as análises na câmara do MEV, geralmente é utilizado um conjunto de bombas operando com uma bomba mecânica para o vácuo primário (em torno de 10^{-3} Torr) e outra para o vácuo secundário (em torno de 10^{-6} Torr). Dependendo do modelo do microscópio eletrônico, podem ser usadas uma bomba mecânica seguida de uma bomba turbomolecular ou difusora para a câmara e uma ou duas bombas iônicas para a coluna do MEV.



Figura 1.7 - Vista geral de um MEV modelo XL30 da Phillips

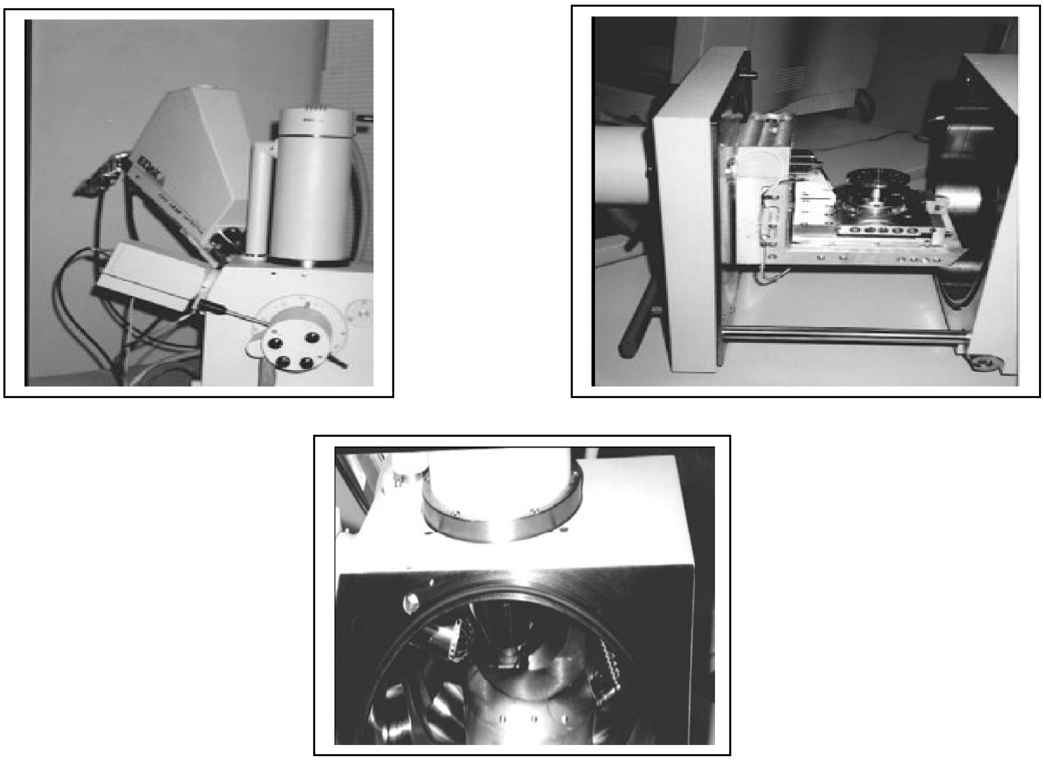


Figura 1.8 - (A) Coluna óptico-eletrônica, (B) câmara da amostra com mesa para fixação dos suportes metálicos, (C) detalhe dos detectores de elétrons secundários, detectores de elétrons retroespalhados e sonda de EDS.

1.5 RESOLUÇÃO DAS IMAGENS

Os parâmetros que mais influenciam na resolução da imagem em um MEV são: a) tensão de aceleração dos elétrons; b) corrente da sonda: quanto maior a corrente, maior é o diâmetro do feixe; c) a distância de trabalho – que é a distância entre a amostra e a lente objetiva. Quanto menor a distância de trabalho, melhor será a resolução. Por outro lado, quanto maior a distância de trabalho tanto maior será a profundidade de campo obtida. Mesmo que o diâmetro do feixe seja de somente alguns nanômetros, o feixe se espalha dentro da amostra sofrendo choques. Portanto, o sinal que se utiliza pode vir de uma zona mais estendida que o diâmetro da sonda. A resolução que se pode obter com o MEV depende do tamanho da zona de onde vem o sinal utilizado para formar a imagem. A resolução será determinada pelo diâmetro sobre o qual vai sair o sinal (SE, BSE ou raios-X) que será utilizado para formar a imagem, e não será possível observar detalhes de tamanho inferior a este diâmetro.

Os elétrons secundários são bem pouco energéticos. Eles não podem percorrer um trajeto importante dentro do material. Eles provêm, portanto, de uma zona da ordem de alguns angstrons (Å) em torno do feixe incidente. Os elétrons secundários são as interações que permitem obter a melhor resolução.

Os elétrons retroespalhados possuem uma energia que é em torno daquela do feixe incidente (choques elásticos). A resolução será, portanto, maior à medida que a tensão for mais fraca. Mas é preciso salientar o fato de que se produzem menos elétrons retroespalhados à medida que a tensão diminui.

O diâmetro da região de interação do feixe incidente com a amostra, para gerar os elétrons retroespalhados, depende da profundidade de penetração dos elétrons a qual

depende essencialmente de três fatores: a) tensão de aceleração; b) número atômico da amostra; c) ângulo de incidência do feixe com a superfície.

Aparentemente, a profundidade da penetração dos elétrons é maior à medida que a tensão de aceleração é mais forte. A profundidade de penetração dos elétrons pode variar de algumas dezenas a vários micrômetros. O número atômico faz, igualmente, variar a profundidade de penetração dos elétrons. Quanto maior o número atômico menor o poder de penetração dos elétrons. Da mesma forma, a penetração será maior quando a superfície for perpendicular ao feixe incidente. Em conclusão, a melhor resolução é obtida com elétrons secundários em materiais de peso atômico elevado.

1.6 MICROANÁLISE DE RAIOS-X

A microanálise eletrônica consiste na medida de raios-X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios-X característicos são específicas do número atômico da amostra e, o seu comprimento de onda ou sua energia podem ser utilizados para identificar o elemento que está emitindo a radiação.

Espectros de raios-X podem ser obtidos para todos os elementos da tabela periódica, com exceção do hidrogênio. Entretanto, a emissão dos primeiros dez elementos de baixo número atômico consiste de bandas na região de baixa energia onde as perdas por absorção na amostra são grandes. Assim, elementos como carbono, oxigênio e nitrogênio são freqüentemente determinados por estequiometria.

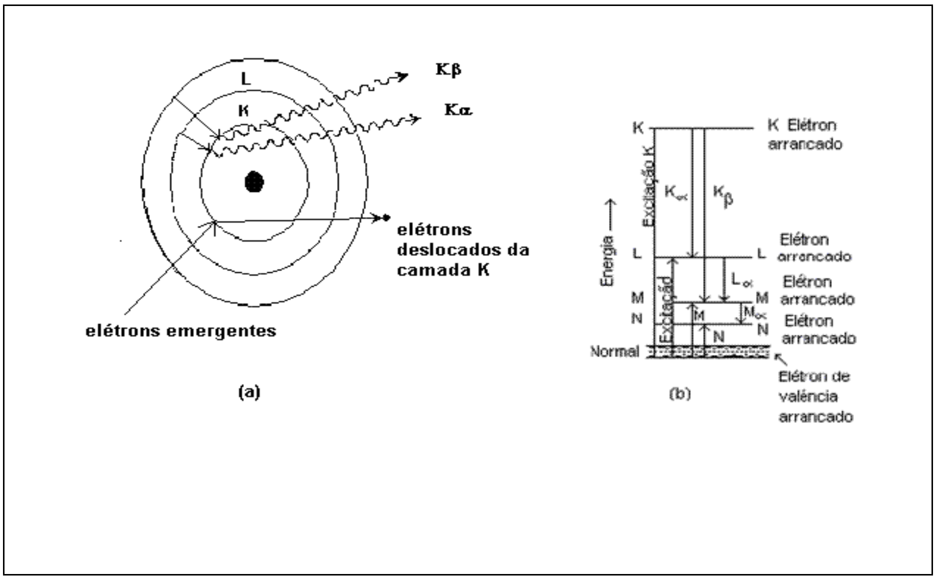


Figura 1.9 - Esquema ilustrativo da emissão de raios-X. Adaptado de KESTENBACH, 1994.

Os raios-X emitidos da amostra devido ao bombardeio de elétrons do feixe podem ser detectados pelo espectrômetro convencional de cristais ou pelos dispositivos de estado sólido, Silício dopado com Lítio. O detector de raios-X e o MEV são concepções alternativas de projeto do mesmo instrumento básico, isto é, partem do mesmo princípio físico para resultados diferenciados. O feixe de elétrons é

suficientemente energético para ionizar camadas profundas dos átomos e produzir também a emissão de raios-X, além da emissão de outras partículas como os elétrons retroespalhados utilizados na formação da imagem. A resolução espacial da análise depende da energia do raio-X detectado e da natureza do material. A figura 1.9 mostra, de forma esquematizada, o processo de excitação de elétrons para produção de raios-X. Através da análise dos picos obtidos no espectro pode-se determinar os elementos presentes na amostra, porém, tendo o cuidado de observar se há o aparecimento do pico de ionização do Silício (quando se utiliza o detector de estado sólido). Dois tipos de detectores que captam raios-X característicos podem ser utilizados: por dispersão de energia (EDS) ou por dispersão em comprimento de onda (WDS). Será discutida neste estudo somente a espectroscopia por dispersão de energia (EDS), por ser largamente utilizada. Na tabela 1.1 apresenta-se uma comparação entre as técnicas WDS e EDS.

Tabela 1.1 - Comparação entre as técnicas WDS e EDS

	WDS	EDS
Elementos detectáveis	Z>4	Z>11
Concentração Mínima em (ppm)	220-750	1000
Volume Mínimo da Amostra	10^{8} nm	
Massa Mínima	10^{-18} g	
Resolução	10 eV	150 eV
Profundidade da Amostra		>500 nm
Precisão Quantitativa Relativa		1-10% (utilizando ZAF)

*Correção ZAF: Z (número atômico), A (probabilidade de absorção), F (fluorescência de raios-X secundária)

A técnica de EDS considera o princípio de que a energia de um fóton (E) está relacionada com a freqüência eletromagnética (ν) pela relação E = hν, onde "h" é a constante de Planck. Fótons com energias correspondentes a todo espectro de raios-X atingem o detector de raios-X quase que simultaneamente, e o processo de medida é rápido, o que permite analisar os comprimentos de onda de modo simultâneo.

No caso do WDS, a separação dos raios-X é obtida por difração dos fótons incidentes característicos dos elementos presentes na região atingida pelo feixe de elétrons do canhão do MEV. A lei de Bragg fornece a relação entre o comprimento de onda de raios-X, λ , e o ângulo crítico θ de incidência do feixe, para a interferência construtiva, isto é, $n\lambda = 2d\,sen\,\theta$, onde "n" é um número inteiro e "d" o espaçamento interplanar da família de planos difratados.

Na configuração de um microscópio eletrônico podem-se acoplar os dois detectores de raios-X (EDS E WDS), que permitem coletar fótons produzidos pelo feixe de elétrons primários.

A zona analisada será, portanto, aquela que é percorrida pelo feixe. Se estivermos trabalhando no modo de varredura (formação de uma imagem), então a análise será de toda a superfície da imagem. É possível, também, parar a varredura e analisar em um ponto (*spot*), área ou linha selecionada na imagem.

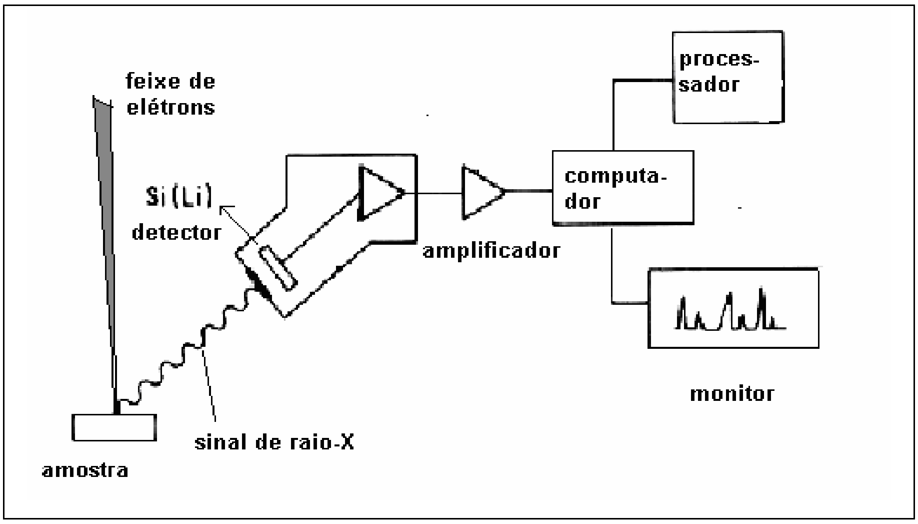
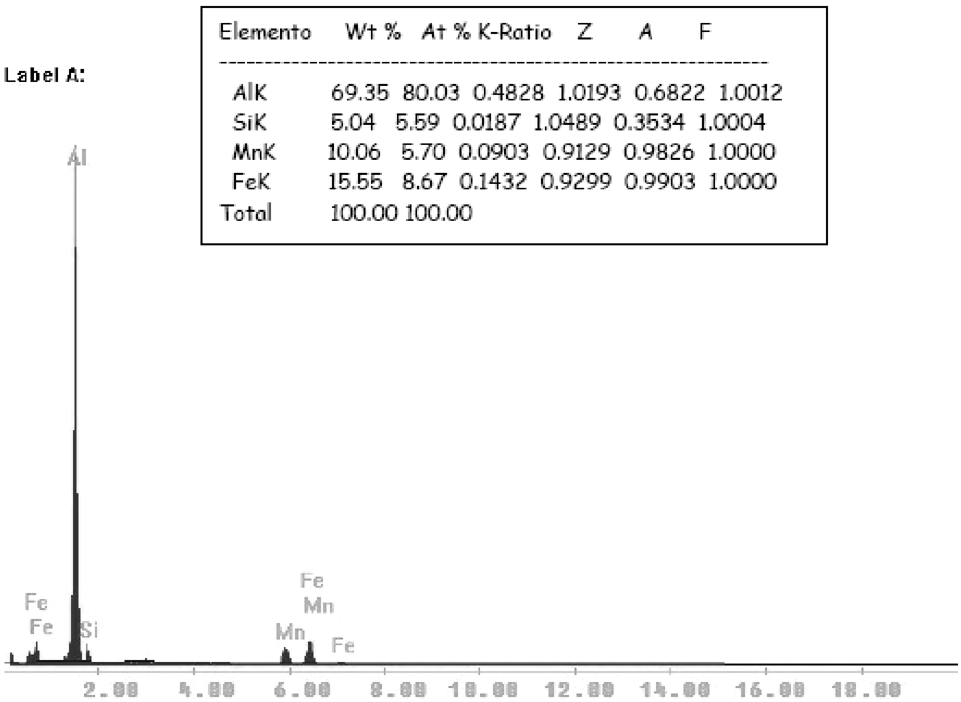


Figura 1.10 - Detector de raios-X usado para espectroscopia por dispersão de energia (EDS). Adaptado de KESTENBACH, 1994.

O detector é capaz de determinar a energia dos fótons que ele recebe. Fica possível, portanto, traçar um histograma com a abscissa sendo a energia dos fótons (keV) e a ordenada o número de fótons recebidos (contagens). O tempo necessário para adquirir o espectro de boa qualidade fica em torno de 2 minutos.



Elemento	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
AlK	69.35	80.03	0.4828	1.0193	0.6822	1.0012
SiK	5.04	5.59	0.0187	1.0489	0.3534	1.0004
MnK	10.06	5.70	0.0903	0.9129	0.9826	1.0000
FeK	15.55	8.67	0.1432	0.9299	0.9903	1.0000
Total	100.00	100.00				

Figura 1.11 - Espectro obtido por microanálise de raios-X característicos por EDS com tabela de discriminação dos elementos analisados.

A interpretação dos espectros é facilitada por uma base de dados que contém, para cada elemento, as energias e a intensidade das raias que as produziu. É possível localizar, para cada energia do espectro, a lista dos elementos que possuem uma raia neste domínio energético. E, também para cada elemento, fazer aparecer sobre o espectro um diagrama em barras representando a posição e as energias das raias deste elemento. Cabe salientar que os elementos em quantidade inferior a 0,2% em massa não poderão ser detectados. Os elementos hidrogênio (H), lítio (Li), berílio (Be) não poderão ser detectados pelas técnicas citadas. É importante escolher uma tensão de aceleração compatível com os elementos que se quer analisar. É possível conhecer, por meio de cálculos complexos, as quantidades respectivas dos diferentes elementos analisados.

1.6.1 Aspectos Quantitativos

A determinação das porcentagens dos elementos por microanálise de raios-X é uma operação possível no microscópio eletrônico. Existem vários métodos para quantificação dos elementos químicos presentes na amostra, sendo o método mais simples o sem padrões. Neste caso, a análise é denominada semiquantitativa. O princípio consiste em avaliar a superfície dos picos que é proporcional à quantidade de átomos que produziu a raia. A quantificação consiste, portanto, em medir a superfície dos picos que se tem previamente identificada a ser atribuído um coeficiente e então calcular as porcentagens. As dificuldades são inúmeras: há, infelizmente, além da quantidade, muitos outros parâmetros (fora aqueles ligados ao material) que fazem variar a superfície dos picos a considerar como: a) tensão de aceleração; b) natureza dos outros elementos presentes com os quais se faz a quantificação: as raias de um elemento podem ser mais ou menos absorvidos pelos outros elementos que estão presentes no volume analisado; c) repartição dos elementos no volume analisado (os programas de cálculo quantitativo são elaborados para os elementos que seriam repartidos de modo homogêneo, fazer atenção, portanto à análise de material com múltiplas fases (camadas, lamelas, inclusões)) e d) geometria da superfície analisada (os programas de cálculo quantitativo são elaborados para superfícies planas, polidas).

Na prática para determinar a superfície dos picos é preciso fazer a deconvolução do espectro. Esta operação consiste em fazer seguir os contornos do espectro por uma curva matemática sobre a qual serão efetuados os cálculos desejados. É necessário, ainda, efetuar uma correção sobre as superfícies medidas de maneira a levar em conta as diferentes interações físicas que intervêm no material. Por exemplo, pode-se utilizar a correção "**ZAF**", que permite ter em conta a influência do número atômico dos elementos sobre a eficácia da excitação e da detecção (fator Z), da probabilidade que um raio-X seja absorvido antes mesmo de ser detectado (fator A) e da contribuição dos raios-X emitidos por um outro elemento (fluorescência secundária, fator F).

A análise quantitativa consiste em se obter a concentração a partir de relações de intensidade de raios-X da amostra em estudo e de um padrão apropriado. Quando a composição do padrão é próxima da composição da amostra, os efeitos da matriz sobre a intensidade de raios-X são insignificantes e a análise se reduz à comparação das intensidades observadas. Entretanto, na maioria dos casos utilizam-se padrões de elementos puros porque é possível caracterizá-los com bastante precisão, mas nestes casos a precisão da análise depende essencialmente do modelo de correção (GOLDSTEIN et al.,1992).

1.6.2 Influência da Tensão de Aceleração na Microanálise

A tensão de aceleração do feixe de elétrons incidente é um dos parâmetros importantes para a microanálise. Os elétrons incidentes não poderão ejetar elétrons de uma energia superior à sua, o espectro irá, portanto, parar sobre o eixo das abscissas em um valor de energia que corresponde à tensão de aceleração. Por exemplo, se utilizada uma tensão de aceleração de 15kV, o fóton mais energético detectado terá uma energia de 15 kV. A quantidade de fótons produzida em uma gama de energia é também função da tensão de aceleração. O máximo de fótons de uma dada energia será produzido por uma tensão de aceleração 2,5 vezes superior à energia dos fótons. Por exemplo, uma tensão de aceleração de 15 kV será eficaz para produzir fótons de 6 keV.

É importante escolher uma tensão de aceleração compatível com os elementos que se analisa. Tensões de até 10 kV para elementos leves deverão ser utilizadas, dando-se prioridade às tensões maiores que 10 kV para os elementos mais pesados. Portanto, é indispensável para a quantificação levar em conta a tensão de aceleração com a qual se faz a medida, porque pode-se encontrar um grande pico sem que este signifique, obrigatoriamente, uma quantidade importante. Este cuidado é feito automaticamente pelo programa analisador de espectro.

1.7 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Materiais biológicos, em geral, após passar pelo processo de fixação e desidratação, serão transferidos para a câmara do equipamento de secagem ao ponto crítico do CO_2 (CPD - critical point drying). Com a câmara isolada, em um volume de etanol absoluto ou acetona, injeta-se o CO_2 líquido, fazendo-se várias substituições até remoção total do etanol ou acetona, esta troca ocorre entre 0 e 5°C. A amostra permanece sempre imersa na fase líquida. Eleva-se a temperatura dentro da câmara entre 40 e 45 °C e, conseqüentemente, a densidade da fase líquida diminui. O aumento da pressão (de aproximadamente 73 atm) causa o aumento da densidade na fase gasosa, pois devido ao aumento gradual da temperatura, as moléculas adquirem energia cinética e se convertem em gás, o que aumenta a pressão interna na câmara. Quando estamos próximos da temperatura crítica significa que as densidades da fase gasosa e líquida estão próximas. Logo, quando o ponto crítico é excedido, a fase gasosa e líquida apresentam a mesma densidade, garantindo que a temperatura está em torno de um valor crítico onde não há limites entre as fases, ou seja, o menisco de transição de fases desaparece. Nesta situação, a tensão superficial é igual a zero e todo o líquido se converteu em gás, assim se evita o efeito da tensão superficial sobre a amostra. A câmara é, então, despressurizada até pressão atmosférica, e a amostra é removida da câmara. A amostra pode então ser montada em um suporte metálico e metalizada para ser observada no microscópio eletrônico de varredura. A figura 1.12 mostra um exemplar de uma câmara de CPD típica disponível comercialmente. O processo de secagem ao ponto crítico não é totalmente livre de problemas. Alguns tipos de tecidos podem sofrer contração significativa, variando de 10 a 15% para tecidos nervosos a 60% para tecidos embrionários (BOZZOLA et al.,1999).

Para amostras fixadas em lâminas ou lamínulas de vidro ou em filtros, pode-se utilizar peças especiais para depositar as amostras na câmara de CPD, fabricadas em aço inoxidável, que previnem a quebra dos suportes dentro da câmara evitando que a amostra seja danificada.



Figura 1.12 - Equipamento de ponto crítico utilizado para secagem de amostras biológicas.

Devido à necessidade de interação do feixe eletrônico com a amostra, alguns elétrons são absorvidos pela amostra que deve conduzi-los para o fio terra, por isso, é preciso que as amostras sejam condutoras. Caso isto não ocorra, é possível torná-las condutoras através de vários processos físicos como evaporação ou a deposição de íons *(sputtering)*. Outro motivo para o recobrimento das amostras, é que as camadas depositadas podem melhorar o nível de emissão de elétrons, pois emitem mais elétrons que o material da amostra, facilitando a construção da imagem (GOLDSTEIN et al.,1992).

Geralmente o mais utilizado é o recobrimento por deposição de íons metálicos de ouro (Au), liga de ouro-paládio (Au-Pd) ou platina (Pt), entre outros. Neste processo, as amostras são colocadas em uma câmara com pressão em torno de 0,1 a 0,05 mbar e o alvo metálico é bombardeado com átomos de gás inerte como, por exemplo, argônio. Os átomos do alvo são depositados sobre a amostra. As máquinas utilizadas para esta finalidade são denominadas metalizadoras e oferecem como parâmetros de ajuste: corrente aplicada (em mA), tempo de deposição e altura da amostra em relação ao alvo, a fim de que seja calculada a espessura do metal depositado. No recobrimento a partir da evaporação, normalmente é utilizado o carbono. O revestimento com carbono é usado para recobrir regiões da superfície em que os átomos de ouro não têm cobertura efetiva, uma vez que são átomos maiores; ou ainda, quando não é desejada a incorporação de átomos na superfície como, por exemplo, para análise por raios-X para determinação de ouro ou elemento próximo a ele na tabela periódica. O carbono também é recomendado para superfícies com diferenças de altura, pois, pelo método da evaporação, os átomos espalham-se de forma mais uniforme. Fibras de carbono são aquecidas em torno de 2000ºC em vácuo e evaporadas sobre a amostra. Para este procedimento utiliza-se a câmara de uma metalizadora a qual é acoplado um sistema para aquecimento das fibras de carbono.

Apesar do carbono não ser um bom emissor de elétrons, este elemento pode fornecer um caminho condutor sobre as amostras mesmo em camadas muito finas. O método de impregnação metálica com OsO_4 é também utilizado para evitar estes efeitos. A figura 1.13 mostra um equipamento que pode ser utilizado para recobrimento das amostras por *sputtering* ou por evaporação. Os recobrimentos metálicos utilizados por estes procedimentos visam apenas tornar as amostras condutoras de modo a gerar

imagens com boa resolução no MEV, portanto, é preciso um controle da espessura depositada a fim de evitar artefatos na imagem que podem mascarar a superfície real da amostra.



Figura 1.13 - Equipamento utilizado para recobrimento com carbono ou deposição metálica sobre as amostras não condutoras.

Amostras metálicas podem ser observadas sem recobrimento, desde que a faixa de tensão usada no microscópio seja apropriada para o material em estudo.

Para maiores detalhes sobre preparação de amostras poliméricas, ver Capítulo 2 e sobre amostras de metais e semicondutores, ver Capítulo 3.

1.8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOZZOLA JJ, RUSSEL LD. **Electron microscopy: principles and techniques for biologists.** 2ª ed. Sudbury: MA Jones and Bartlett, 1999.

BOYDE A. Pros and cons of critical point drying and freeze drying for SEM. **Scan Electr Microsc**.; v.2, p.303-314, 1978.

CARTER B; WILLIANS C; DAVID B. **Transmission Electron Microscopy-Specimen Preparation.** New York: Plenum Press,1996.

COHEN A. **A critical look at critical point drying – theory, practice and artifacts**. Illinois: SEM/IIT Research Institute,. p. 525-536, 1977.

DE BLOGLIE, L.V.P.R. Recherches Sur la Théorie des Quanta. **Annales de Physique**, v.3, p.22, 1925.

EVERHART, T.E; THORNLEY, R.F.M.. Wide band detector for micro-microampere low-energy electron currents. **J. Sci. Instrum**. v. 37, p. 246-248, 1960.

GOLDSTEIN J.I.; NEWBURY D. E.; ECHIL P; Joy DC; Romig Jr AD; Lyman CE; Fiori C; Lifshin E. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. New York: Plenum Press; 1992.

KESTENBAC, H.J.; BOTA FILHO W.J. **Microscopia eletrônica transmissão e varredura**. São Paulo: ABM, 1994.

KNOLL, M. Aufladepotentiel und Sekundäremission elektronenbestrahlter Körper. **Z Tech. Phys**. v.16, 467-475, 1935.

NAGATANI, T.; SAITO S,; SATO, M.; YAMADA, M. Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens system. **Scanning Microscopy.** v.11, 901-909, 1987.

VON ARDENNE M. Das Elektronen-Rastermikroskop. Theoretische Grundlagen. **Z. Tech. Phys**. v. 109, 553-572, 1938.

ZWORYKIN, V.K.; HILLER, J.; SNYDER, R.L. **ASTM Bulletin**.n. 15, p.117, 1942,

PINTO, A. L..; Lopes, A. M., ***In*** **Textura e relações de orientação: deformação plástica, recristalização e crescimento de grão. São Paulo**: André P. Tschiptschin Ed., IPEN, 2a ed.,pp. 441-459, 2003.

1.8.1 Leitura Complementar

1) Grimstone AV, **O microscópio eletrônico em Biologia**. São Paulo: EDUSP; V.11 1980.
2) Chescoe D, **The operation of transmission and scanning electron microscopy.** Oxford: Oxford University, 1990.

CAPÍTULO 2

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA APLICADA AOS POLÍMEROS

2.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A Microscopia eletrônica tem sido uma ferramenta de trabalho utilizada pelos pesquisadores em várias áreas de concentração, uma vez que ela abrange um conjunto de técnicas que possibilitam a caracterização da morfologia do material, composição química e determinação da estrutura atômica, tanto de metais, cerâmicas e polímeros, como de espécimes biológicas. A utilização de Microscopia Eletrônica Varredura vai depender do objetivo de cada observação. No caso de maiores resoluções é recomendado utilizar um Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), o que requer, na maioria das vezes, a ultramicrotomia de filmes finos em amostras sólidas, podendo causar uma série de riscos indesejáveis à análise do material. Em contraste, o MEV permite observações diretas das estruturas polimérica sendo a principal vantagem o método simples de preparação na maioria dos casos. Contudo sua resolução é inferior ao do MET e, muitas vezes, não é possível chegar a resoluções necessárias para o estudo (HOLINK *et al.*, 1979).

A possibilidade de caracterização da microestrutura pode ser realizada em uma escala de dimensões variando de alguns milímetros a frações nanométricas. O MEV é usado para estudar as superfícies dos materiais poliméricos tais como, plásticos, filmes, membranas, fibras e compósitos.

2.2 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS POLIMÉRICAS PARA O MEV

Nas pesquisas envolvendo materiais poliméricos, alguns parâmetros devem ser obedecidos para a obtenção de bons resultados. O mais importante seria a preparação da amostra, que estaria relacionada diretamente com a qualidade das análises. Para cada tipo de amostra um determinado tratamento deve ser aplicado. A seguir serão discutidos alguns métodos de preparação de materiais poliméricos para aplicação no MEV, os métodos propostos serão: preparação de superfícies polidas, preparação de superfícies por ultramicrotomia, tingimento, fratura, ataque químico, réplica.

2.2.1 Preparação de Superfícies Polidas

O polimento não é muito utilizado para a observação de polímeros, devido à grande quantidade de artefatos que pode produzir durante a preparação. Porém, muitas vezes o polimento é utilizado para a microanálise e para a construção de imagens no MEV, pois facilita a observação da estrutura do material, sendo indicado para polímeros moldados ou extrusados, compósitos em geral (HOLINK et al., 1979). Na verdade, o polimento é a etapa final de preparação, o qual é realizado após as etapas de embutimento e lixamento. Os procedimentos para cada uma destas etapas serão discutidos a seguir.

2.2.1.1 Embutimento

Quando a amostra apresentar dimensões muito reduzidas, estas devem ser montadas em dispositivos adequados ou embutidas. Neste caso a resina epóxi é a mais recomendada para utilização em microscopia eletrônica, sendo bem aceita na maioria dos materiais poliméricos e compósitos, podendo a mesma ser removida da amostra antes de colocá-la no microscópio com uma solução concentrada de metóxido de sódio, exceto quando houver reação do polímero a ser analisado (HOLINK et al.,1979). Resinas de cura rápida são difíceis de serem utilizadas devido às reações exotérmicas envolvidas neste processo.

2.2.1.2 Lixamento

A etapa de lixamento é importante para a remoção de danos mecânicos introduzidos pelo seccionamento. O lixamento é realizado pelo uso sucessivo de lixas com granulação de 120 até 600 em cinco etapas. Este procedimento é efetuado utilizando lixa d'água com lubrificação de água corrente, que age também no sentido de remover detritos e abrasivos minimizando a tendência de introduzir partículas na matriz da amostra. A direção do lixamento deve ser alternada entre cada lixa, girando a amostra em 90°, para garantir que todas as marcas da etapa anterior tenham sido eliminadas.

2.2.1.3 Polimento

Após planificação da superfície com o lixamento, a amostra deve ser polida para obtenção de uma superfície lisa, ou seja, com baixa rugosidade. Neste caso, pode-se utilizar "panos" impregnados com abrasivos. A qualidade de operações para garantir um resultado adequado de polimento varia de acordo com a faixa do abrasivo utilizado que poderá variar a granulometria de 1-0,05 μm. O abrasivo mais comumente utilizado para polímeros é a alumina (Al_2O_3), geralmente na forma de suspensão aquosa, podendo ser utilizado também pastas de diamantes e suspensões de óxido de cromo. Para polimentos em polímeros, a granulação da suspensão de alumina indicada fica entre 1-0,05 μm. A suspensão deve ser continuamente alimentada sobre o pano. Após cada troca de granulação no polimento, é recomendado o banho ultra-sônico para limpeza da amostra e troca do pano. O ataque químico é recomendado no caso de polímeros semicristalinos para revelar as estruturas cristalinas e amorfas do material polimérico (BARTOSIEWICZ; MENCIK,1974).

2.2.1.4 Artefatos no Polimento

Durante a preparação de amostras polidas, as operações de corte, lixamento e polimento podem produzir artefatos. Durante o corte pode ocorrer a formação de microtrincas, que são muitas vezes interpretadas como cavidades ou fratura na amostra. Para eliminar os efeitos de trincas ou fissuras, as amostras podem ser desbastadas através de vários cortes em disco abrasivo e quando estiverem próximas da região de interesse as amostras devem ser cuidadosamente seccionadas com uma navalha circular de diamante sob refrigeração constante com água. A velocidade de corte para cada material deve ser testada, pois este é um importante parâmetro para evitar tensões residuais no momento do corte. A limpeza do material em banho ultra-sônico, após o corte do material, é um importante estágio para remover partículas que podem interferir no polimento da amostra.

2.2.2 Preparação de Superfícies por ultramicrotomia

A técnica de ultramicrotomia é utilizada para a obtenção de seções ultrafinas de materiais poliméricos, através de corte mecânico de precisão. A crioultramicrotomia é mais indicada para os cortes poliméricos, pois as baixas temperaturas utilizadas irão garantir melhor a preservação das estruturas morfológicas. Esta técnica consiste basicamente da adaptação de uma câmara de criogenia para controle da temperatura, inclusive da navalha (HADDAD, et al., 1998).

As amostras para serem adaptadas no ultramicrótomo devem ser embutidas em pequenos blocos com resina, preferencialmente epóxi, em moldes flexíveis como mostra a Figura 2.1.

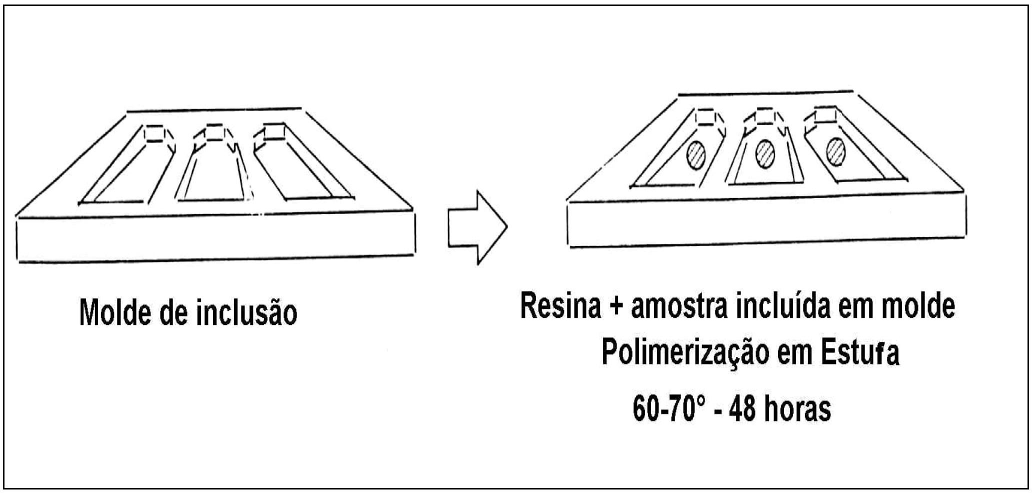


Figura 2.1 - Molde de inclusão, resina e amostra incluída no molde.

Este método é utilizado para amostras muito pequenas e de difícil manuseio para os métodos convencionais de lixamento e polimento. Os moldes com as amostras devem ser polimerizadas em estufa a 70°C. Alguns polímeros são sensíveis a esta temperatura, neste caso, recomenda-se a cura fora da estufa em temperatura ambiente, porém o tempo de cura é superior a 48 horas, podendo variar de 72 a 120 horas. O tamanho do molde deve corresponder à região a ser fixada no ultramicrótomo e então proceder com a trimagem das amostras (figura 2.2). Seguidos pelos cortes ultrafinos realizados através de navalhas de vidro ou diamante. Este método de preparação para polimento das amostras pode ser aplicado a diversos materiais, como: plásticos, fibras, membranas, filmes e compósitos (KESTEMNBACH; BOTA FILHO, 1994).

As amostras incluídas e devidamente curadas devem ser trimadas, como mostra o procedimento na Figura 2.2.

O ultramicrótomo (Figura 2.3) consiste de um sistema de corte e de um sistema mecânico de precisão para o controle do avanço da navalha (Figura 2.4), da velocidade e da espessura de corte. As espessuras obtidas são da ordem de 70 a 100 nm. No caso do MEV o objetivo não é a obtenção dos cortes ultrafinos, mas sim garantir uma superfície plana e com baixíssima rugosidade.

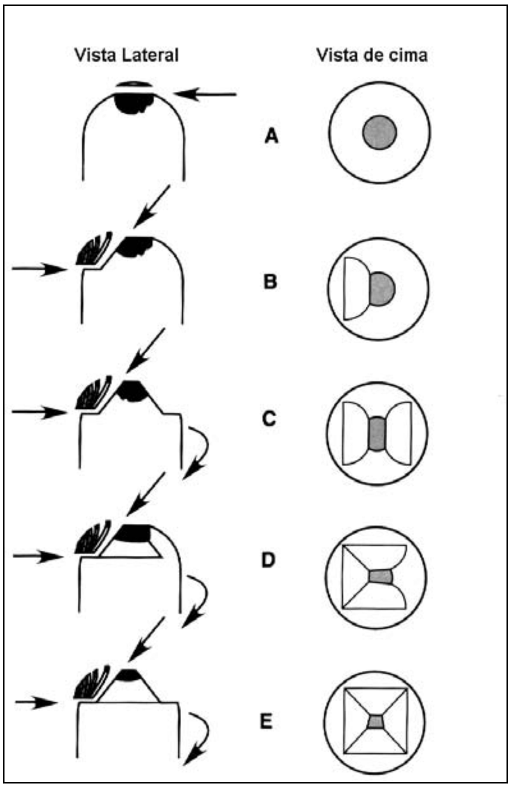


Figura 2.2 - Procedimento para trimagem do material em análise na forma de um trapézio incluído em resina.

O uso de uma superfície polimérica plana para o MEV é importante não só para as análises de EDS (raios-X característico), mas também para facilitar a obtenção de imagens com boa qualidade.



Figura 2.3 - Vista geral de um ultramicrótomo.

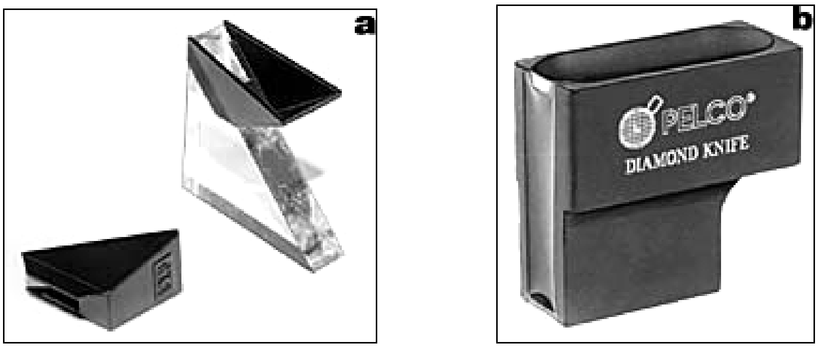


Figura 2.4 - (a) Navalha de vidro (b) navalha de diamante, para polimento das superfícies poliméricas.

2.2.3 Tingimento

Na microscopia eletrônica, a obtenção de um contraste adequado das imagens é sem dúvida o maior desafio. Imagens com contraste pobre resultam de estruturas que apresentam pouca diferença quanto à densidade eletrônica ou pouca diferença de relevo conforme discutido no capítulo1, seção 1.3. O tingimento em polímeros é parte importante da técnica de preparação de amostras para a microscopia eletrônica, pois, aumentam o contraste necessário para a aquisição das imagens no modo de elétrons secundários (SE).

O estudo da compatibilidade de fases requer que as diferentes fases sejam observadas com clareza, o que exige um controle muito rigoroso no manuseio da amostra para evitar o mínimo de distorção. Contudo, muitas vezes, polímeros de multifases não podem ser tingidos uniformemente com simples agentes de tingimento e nem seccionados. Nestes casos, utiliza-se o método proposto por Smith e Andries, (SMITH; ANDRIES,1974). O método utiliza enxofre fundido para transformar a borracha em um material isolante denominado vulcanite ou ebonite, o que permite o polimento do material para verificação da superfície. Um pequeno bloco da amostra deve ser colocado em uma mistura de sulfonamida, estearato de zinco e enxofre nas proporções de 90/5/5 em peso a 120 °C por 8 horas. Este método é muito utilizado em blendas de borrachas butadieno estireno (SBR) com clorobutil (CB) (COHEN; RAMOS,1978).

O tetróxido de ósmio (OsO_4) é um agente oxidante muito utilizado para tingimento de polímeros, mas ele se apresenta ineficiente para polímeros com baixos níveis de insaturações, como é o caso do polipropileno. Já o tetróxido de rutênio, RuO_4, é bastante eficiente tanto para polímeros saturados quanto insaturados (VITALI: MONTANI, 1980; SANO et al.,1986; MONTEZINOS et al.,1985). O RuO_4 age como fixador e posteriormente tinge as amostras ressaltando o contraste durante as análises de MEV ou MET. Neste caso, a fase amorfa é identificada pelo contraste escuro, pois esta fase apresenta menor densidade eletrônica em relação à fase cristalina. Trent e colaboradores (TRENT et al.,1983;1981) demonstraram que o RuO_4 é útil para o tingimento de polímeros como: poliestireno (PS), polimetilmetacrilato (PMMA), polipropileno (PP) e polietileno (PE).

O uso de OsO_4 e RuO_4 exige uma série de cuidados, uma vez que eles são altamente tóxicos e voláteis, sendo o tempo de vida destes reagentes em torno de seis meses a um ano. Devido à alta volatilidade do RuO_4, é aconselhável que este seja preparado *in situ* pela dissolução de 0,02g de dióxido de rutênio hidratado (RuO_2. $2H_2O$) e 0,01g de periodato de sódio ($NaIO_4$, 99,8%) em 3 mL de solução saturada de $NaIO_4$. A solução é colocada em um tubo selado e então agitado. A coloração da solução adquire um tom

amarelo ouro claro, após isso, as amostras devem ser lavadas em solução a 3% $NaIO_4$ em água destilada. Li e Ness estudaram a estrutura lamelar do polioximetileno (POM) pela técnica de tingimento com RuO_4, onde constataram que a obtenção do RuO_4 *in situ* tornou o tingimento mais efetivo para as amostras de POM (LI, et al.,1996). Montezino estudou a eficiência do RuO_4 pela formação *in situ* a partir da dissolução de 0,2 g tricloreto de rutênio hidratado ($RuCl_3.3\ H_2O$) em 10 mL de hipoclorito de sódio (NaOCl) 5,25% (Montezino,1985). O RuO_4 deve ser pesado em uma câmara de luvas, em gás inerte para que o mesmo não degrade tão rapidamente. Ao adquirir a coloração vermelho escuro, este deve ser usado imediatamente, pois ao alcançar a coloração preta é porque este já foi degradado, e isto ocorre em um intervalo de poucas horas.
O uso de ácido clorossulfônico desenvolvido por Kanig foi de grande contribuição para o avanço das técnicas de microscopia eletrônica para polímeros semicristalinos, como PE e PP (KANIG,1983;1987; HILL et al.,1992). A técnica de clorosulfonação é muito útil, principalmente quando aplicada a filmes finos ou a seções ultrafinas de amostras. Neste método algumas vezes faz-se necessário o uso de acetato de uranila, como intensificador do contraste na fase cristalina. O ácido clorossulfônico estabiliza e tinge as regiões amorfas em poliolefinas cristalinas devido à difusão deste ácido nas regiões amorfas dos polímeros, aumentando a densidade da zona amorfa em comparação com as regiões cristalinas. O método geral para o tingimento é o seguinte:

a) Colocar pequenos blocos do polímero em 2 mL de ácido clorosulfônico por 12 horas à temperatura ambiente ou 6-9 horas é 60 °C.
b) Lavar a amostra tingida em ácido sulfúrico concentrado e então em água destilada
c) Secar e incluir a amostra em resina
d) Polir a superfície da amostra
e) Se necessário, tingir com acetato de uranila em solução aquosa 0,7 % por três horas

O aumento do tempo de exposição do material a ser analisado com o clorosulfônico pode atacar a fase cristalina e conseqüentemente aumentar a fase amorfa. A difusão do ácido clorosulfônico vai ocorrer melhor em tempos maiores, porém não se deve esquecer os comentários já feitos e verificar qual é a finalidade principal deste contraste e se o objetivo vai ser alcançado de acordo com a escolha do tempo de exposição (PATRICK et al.,1996; PUIG et al. ,1993).

O ácido fosfotúngstico (PTA) foi primeiramente utilizado para tingimento biológico em 1945, é considerado um tingidor aniônico de alta massa molar. Contudo, a forma de tingimento assumida por este ácido não é bem definida. Na verdade existem duas interpretações: a primeira seria a formação de um complexo em solução aquosa e a precipitação do íon, e a segunda estaria relacionada com o pH da solução, pois o PTA é muito instável e degrada facilmente para pH maior que 1,5. Spit (1962) e Rusnock (1965) mostraram detalhes esferulíticos de filmes Nylon 6 e Nylon 6,6 a partir de ácido fórmico em água seguido pelo tingimento em uma solução de PTA 2%, sendo que neste caso, o PTA foi utilizado para contrastar fibras.

Para muitos polímeros não existem tingimentos imediatos, assim, tratamentos preparativos devem ser testados para melhorar o contraste destes materiais. Na tabela 2.1 podemos verificar uma lista destes polímeros os quais têm sido tingidos para os vários reagentes descritos nesta seção, sejam estes polímeros de uma ou multifases.

Tabela 2.1 - Lista de polímeros (única e multifase) e seus respectivos reagentes para tingimento

POLÍMERO	TINGIMENTO
Hidrocarboneto insaturado (polibutadieno, borracha); álcool, éter e aminas.	Tetróxido de ósmio
Ácidos ou ésteres	Hidrazina seguido de tetróxido de ósmio ou acetato de uranila
Borrachas insaturadas (formaldeído-latéx)	Ebonite
Hidrocarbonetos (PE, PP e HDPE)	Ácido clorossulfônico e acetato de uranila
Amidas, ésteres e PP	Ácido fosfotúngstico
Éter, álcool, aromáticos, aminas, borrachas, bisfenol A (resinas epóxis) e estireno	Tetróxido de Rutênio

2.2.4 Fratura

O método por fratura foi comentado por Basset como um método eficiente para o fornecimento de detalhes observados na superfície do polímero (OLLEY e BASSET,1984). Contudo, alguns cuidados especiais devem ser tomados, pois podem surgir artefatos criados durante a fratura do material, indesejáveis ao processo. Os estudos referentes ao processo de fratura bem como o uso da fratura criogênica para obtenção de imagens no MEV são muito utilizados para analisar as deformações plásticas em zonas de cisalhamento ou fissuras, as quais são precursoras do estágio inicial da fratura em polímeros vítreos ou semicristalinos (MICHLER,1998; LEE et al.,1998). Nestes estudos, para evitar artefatos, é recomendado que a fratura em polímeros seja realizada criogenicamente. Nas Figuras 2.5a e 2.5b, são comparadas as superfícies poliméricas realizadas a partir de uma fratura normal e uma fratura criogênica, respectivamente.

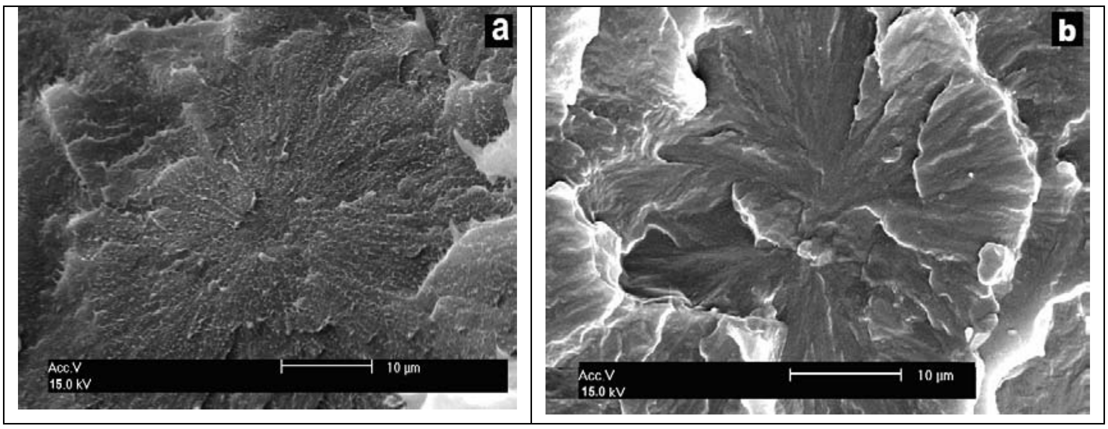


Figura 2.5 - (a) fratura normal de i-PP; (b) fratura criogênica de i-PP.

Muitas vezes, somente a fratura não é suficiente para a identificação da morfologia do material. Neste caso, faz-se um ataque químico por meio de ácidos ao material polimérico melhorando a visualização da morfologia. O tipo de ácido e concentração

vai depender do material polimérico analisado. Maiores detalhes sobre os tipos de ácidos utilizados serão abordados na seção seguinte.

2.2.5 Ataque Químico

Ataque químico é um outro método de preparação que aumenta potencialmente as informações necessárias para a microscopia eletrônica. Existem duas categorias principais de ataques químicos: **dissolução** e **ataque ácido** propriamente dito.

A dissolução implica na remoção total das moléculas de um material pela extração do solvente. Contudo, este método não é muito recomendado devido à grande quantidade de artefatos obtidos pelo inchamento do material durante a extração do solvente. O ataque químico a partir de ácidos é muito utilizado para polímeros que apresentam duas fases (semicristalinos) e blendas, pois os ácidos atacam preferencialmente a fase amorfa salientando a fase cristalina. Este método tem demonstrado ser eficiente como técnica complementar na determinação de microestruturas poliméricas.

Vários são os ácidos utilizados para o ataque químico, entre eles podemos citar: ácido nítrico, ácido crômico, ácido permangânico, permanganato/ácido sulfúrico, permanganato/ácido sulfúrico/ácido fosfórico.

A técnica do ataque químico com permanganato é uma das mais utilizadas, foi desenvolvida por Basset e colaboradores (OLLEY e BASSETT, 1979, 1984; OLLEY et al.,1986,1993). Esta técnica apresenta muitas variações e o método original será descrito a seguir:

A solução para o ataque químico é preparada a partir da dissolução de 0,200 g de permanganato de potássio ($KMnO_4$) em 12 mL de ácido ortofosfórico (H_3PO_4) concentrado e 10mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). O permanganato deve ser lentamente adicionado para a mistura de ácidos em um erlenmeyer, sendo fechado com uma tampa de vidro. A mistura é agitada por aproximadamente uma hora em um banho ultra-sônico, até que os cristais de permanganato sejam totalmente dissolvidos obtendo-se uma coloração esverdeada. Adicionam-se as amostras a esta solução deixando-as por aproximadamente 20 a 30 minutos, durante este tempo a solução deverá ser agitada em banho ultra-sônico (a temperatura do banho deve permanecer em torno de 40 °C). O ataque químico deverá ser realizado com a superfície do polímero em contato com a solução.

As amostras removidas deverão ser lavadas por agitação durante 30 segundos nas seguintes soluções:

Solução de água destilada e ácido sulfúrico concentrado em proporções 7:2, respectivamente à 5 ºC.

Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30% à 5 ºC.

Água destilada em temperatura ambiente.

Acetona em temperatura ambiente.

Este método é utilizado para revelar a superfície do PE e i-PP (polipropileno isotático). A adição de ácido ortofosfórico pode diminuir a presença de artefatos em PE linear e blendas (OOLLEY e BASSETT,1983).

Bassett e Olley (1984) estudaram a morfologia lamelar do i-PP a partir de um ataque químico com 0,7% p/v de uma solução de permanganato de potássio em 2:1 de ácido sulfúrico concentrado e ácido fosfórico seco por 15 minutos sob agitação. Naylor e Phillips (1983) desenvolveram um método para definir as estruturas esferulíticas em PE linear com mínimo de artefatos, utilizando 2% p/p de permanganato de potássio em ácido sulfúrico concentrado. Estudos realizados por Olley, Bassett, Hine e Ward (1986),

em fibras de PE compactadas definiram a microestrutura destes materiais utilizando o método descrito a seguir:
Permanganato de potássio (1% p/v) dissolvido por agitação contínua durante 2 horas em uma mistura ácida de 10 volumes de ácido sulfúrico em 4 volumes de ácido ortofosfórico e 1 volume de água. O restabelecimento das amostras que sofreram o ataque químico foi realizado adicionando pequenas quantidades de peróxido de hidrogênio. Este procedimento pode ser aplicado como uma segunda etapa opcional.
Olley e Bassett (1986) obtiveram bons resultados para o estudo da morfologia de polieteretercetona (PEEK), a partir de uma solução de 2% p/v de permanganato de potássio em uma mistura ácida de 4 volumes de ácido ortofosfórico e um volume de água (deve-se dissolver todo o permanganato no ácido, e somente depois adicionar a água). O ataque químico pode ser realizado à temperatura ambiente por 50 minutos. Após, deve-se adicionar pequenas quantidades de uma solução de peróxido de hidrogênio.
O ataque químico permangânico também é utilizado para polímeros cristalinos líquidos termotrópicos (TLCPs). Neste caso, o ataque químico deve ser preparado pela dissolução de 10 mg de permanganato em 1 mL de solução ácida 2:1:1 de ácido ortofosfórico, ácido sulfúrico e água durante 45 minutos à temperatura ambiente (Ford et al.,1990). O ataque químico permangânico para politereftalato de etileno (PET) deve ser realizado a partir da mistura ácido ortofosfórico em 30% p/v de hidróxido de sódio (tentar dissolver a frio) e 2% p/v em permanganato de potássio.
Todas as variações do ataque químico de permanganato devem receber o mesmo procedimento de lavagem obtido para o ataque químico permangânico original.
O ácido nítrico e crômico também pode apresentar variações nas suas formulações dependendo do material a ser atacado. A seguir, veremos algumas destas variações para diferentes materiais poliméricos.
Palmer e Cobbold (1964) observaram a morfologia lamelar do PE cristalizado com ácido nítrico fumegante (95%) à 80ºC. Hock (1965) utilizou ácido nítrico fervente (70%) para revelar a microestrutura do PP.
Kusumoto e Haga (1962) trataram o nylon 6,6 com ácido nítrico (18%) à 60ºC. Armond e Atkinson (1969) trataram o PP com ácido nítrico fumegante e com ácido crômico para revelar fratura e fissuras na morfologia.
Bucknall e colaboradores (1972) estudaram blendas poliméricas utilizando o ataque químico com ácido sulfúrico, crômico e fosfórico. A solução é obtida a partir de 400 mL de ácido sulfúrico, 130 mL de ácido fosfórico, 125 mL de água e 20g de ácido crômico. A amostra deve ser adicionada à solução por 5 minutos a 70 °C, o que resultará na remoção de borrachas insaturadas, permitindo a identificação do tamanho e forma da fase.
Briggs e colaboradores (1976) utilizaram o ataque químico de ácido crômico em blendas de poliolefinas.
Bucknall C.B, Drinkwater (1972) utilizaram blendas de ABS para o ataque químico. Após fratura do material em nitrogênio líquido, o ataque químico foi realizado a 40 °C por 5 min, em uma solução aquosa de ácido crômico concentrado. Boll e colaboradores (1990) realizaram o ataque químico em resinas epóxi a partir do ácido crômico e ácido sulfúrico. Na tabela 2.2 pode-se verificar uma lista de polímeros e suas respectivas soluções ou reagentes para o ataque ácido.

Tabela 2.2 - Lista de polímeros (única e multifase) e suas respectivas soluções e reagentes para o ataque ácido.

POLÍMERO	SOLUÇÕES E REAGENTES PARA ATAQUE ÁCIDO
PE	Tetracloreto de carbono, benzeno ou tolueno
PE, PP	Xileno ou benzeno
PE cristalino	95% ácido nítrico fumegante (80 °C)
PE e i-PP	Ácido crômico ou 7% permanganato/ácido sulfúrico$_{(conc)}$, 15 min 60 °C ou 15-60 minutos à temperatura ambiente ou adicionar ácido ortofosfórico
PET	42% de propilamina, 60 minutos à temperatura ambiente ou o-clorofenol ou metilamina
Nylon 6, 6,6	Hidrocarbonetos aromáticos
Acetato de celulose	Acetona –50 °C e então resfriar em etanol
policarbonato	Vapor de clorofórmio
Polioximetileno	Iodo benzeno
Matriz de HIPS	Ciclohexano em tetróxido de ósmio
HIPS	100 mL de ácido sulfúrico, 30 mL ácido fosfórico, 30 mL de água 5 g de ácido crômico
ABS- fase borrachosa	ácido crômico 10 M, 5 minutos à 40 °C ou ácido sulfúrico, ácido crômico e água por 5 minutos à 70 °C
PU/ABS (base de poliéster)	Solução aquosa de tetróxido de ósmio 2% por 24 h, fratura em nitrogênio líquido seguido de metiletilcetona 4 h, 1 h de vapor de tetrahidrofurano ou dimetilformamida

2.3 PREPARAÇÃO DE RÉPLICAS

As técnicas de preparação de amostras em forma de réplicas foram desenvolvidas para o estudo de superfícies em MET e MEV. A réplica continua como uma opção importante nos casos que envolvem materiais sensíveis ao feixe eletrônico, como é o caso dos polímeros. Vários são os métodos desenvolvidos especificamente para preparação de réplicas para o MEV (GALESKI et al.,1996). Os métodos desenvolvidos por Basset têm mostrado eficientes para análises por réplica em microscopia eletrônica. Réplicas de plástico e silicone têm sido muito utilizadas no MEV, principalmente quando a amostra apresenta dimensões que excedem o tamanho da câmara, como no caso de implantes ortopédicos. Robbins e Pugh (1978) utilizaram o método do negativo da réplica ou réplica direta, para o estudo de próteses de joelho de polietileno de alta densidade (HDPE).

A réplica foi obtida a partir de uma solução 2 a 4% de Colódio em acetato de amila sendo aplicada e espalhada sobre a superfície da amostra, de forma a se obter uma fina camada e deixando secar por 20 minutos. A réplica foi removida com o auxílio de uma pinça e após metalização foi analisada no MEV. Outro método de obtenção das réplicas diretas ou negativas da réplica é a partir das réplicas de silicone, Xantopren Blue (uma substância de silicone manufaturado pela Unitek para impressões dentais). Neste método, uma fina camada da mistura de silicone deve ser aplicada sobre a superfície da amostra permitindo a secagem do material em 10 min. A réplica deve ser removida com auxílio de pinças para então ser fixada em um suporte, metalizada e analisada no MEV. Na figura 2.6 pode-se verificar o esquema de réplica pelo método direto ou negativo da réplica.

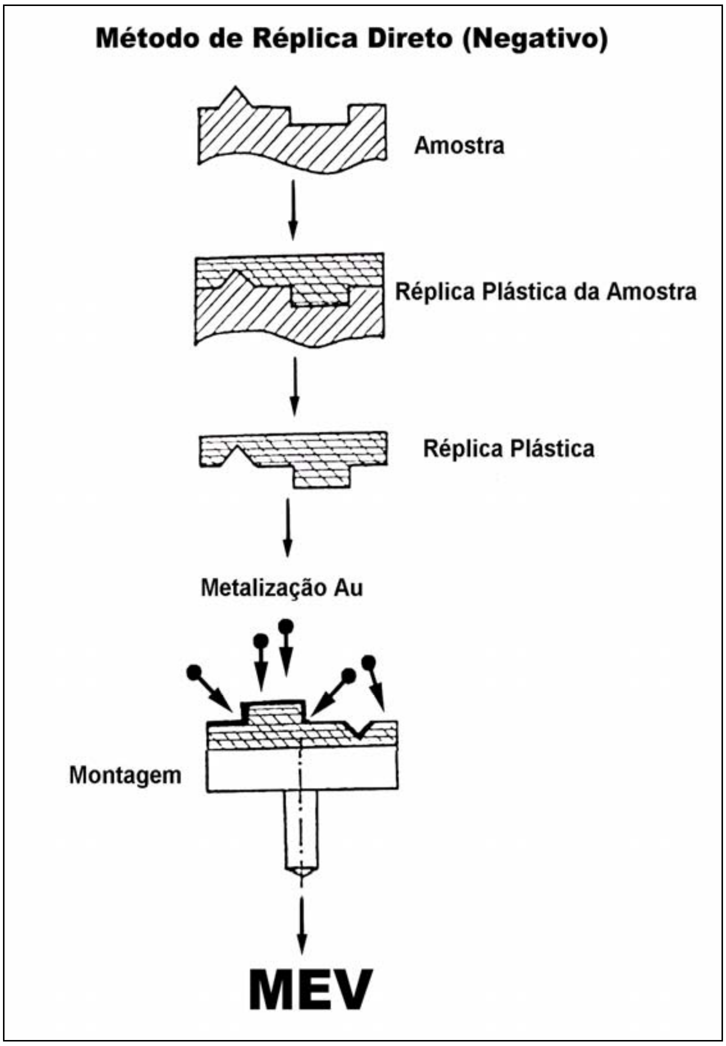


Figura 2.6 - Esquema de réplica pelo método direto ou negativo

A partir do molde desta réplica é possível fazer o positivo da réplica ou método indireto em que o seguinte procedimento deve ser realizado. Colocar o molde da réplica de silicone em um molde, adicionar a este resina epóxi até que toda a superfície da réplica de silicone esteja coberta pela mesma. Deixar o material em uma estufa a 60 °C durante 48-72 horas até que a resina epóxi esteja totalmente curada, remover a resina do

molde e a seguir remover a réplica de silicone da resina epóxi, desta forma tem-se o positivo da réplica gravado na superfície da resina epóxi, o qual deve ser fixada em um suporte metálico (*stub*), metalizada e analisada no MEV. Na figura 2.7 pode-se verificar o esquema de réplica pelo método indireto, ou positivo.

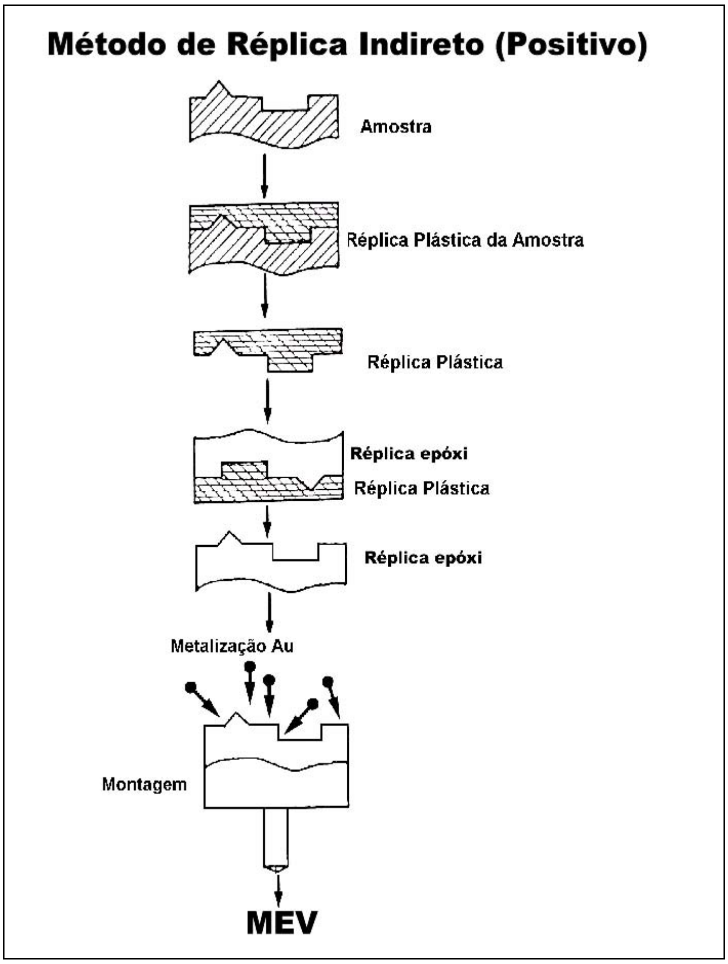


Figura 2.7 - Esquema de réplica pelo método indireto ou positivo

De um modo geral, o método mais utilizado para a preparação das réplicas, em especial para poliolefinas, utiliza o ataque químico permangânico, cujo objetivo é atacar uma das regiões do polímero para facilitar aplicação da réplica.

2.4 MONTAGEM DAS AMOSTRAS

A amostra após preparação deve ser colocada em suporte metálico (stub), o material será fixado no suporte com fitas dupla-face de C, Cu, entre outras. É comum o uso de colas condutoras de prata ou carbono para fixação do material, além de melhorar a condutividade do material. Hearle e colaboradores (1972) descreveram vários tipos de suportes os quais são utilizados para métodos simples de preparação de fibras poliméricas.

2.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARMOND V.J; ATKINSON J.R.. Chromic acid as an etchant for bulk polypropylene and its use to study(1) nitric acid attack on polypropylene(2)cracks in polypropylene induced by tensile stress. **J. Mater. Sci**., v. 4, n. 6, p.509, 1969.

BARTOSIEWICZ L.; MENCIK Z.. Etching technique to reveal supermolecular structure of crystalline polymers. **J. Polym**. **Sci.**, Polym. Phis. Edn. , v.12, 1163, 1974.

BOLL D.J; JENSEN R.M, CORDNER L.; BASCOM W.D. Compression behaviour of single carbon filaments embedded in an epoxy polymer. **J. Composite Materials**, v.24, n.02, p.208, 1990.

BRIGGS D.; BREWIS D.M; KOVIECZO M.B. X-ray photoelectron-spectroscopy studies of polymer surfaces.1.chromic acid etching of polyolefin. **J. Mater. Sci.,** v. 11, n. 7, p.1270, 1976.

BUCKNALL C.B, DRINKWATERD I.C.; KEAST W.E, An etch method for microscopy of rubber - toughened plastics.**Polymer**, v.13, n.03, 115-118, march,1972.

CARTER B.; WILLIANS C.; DAVID B. Transmission Electron Microscopy. Cap. 10. Specimen Preparation. New York: **Plenum Press,** 1996.

COHEN R.E; RAMOS A.R.. Office of Naval Research, Task No. Nr 356-646, **Technical Report**, n.2, July 6, 1978.

FORD J.R; BASSETT D.C; MITCHELL G.R.; RYAN T.G.. Morphology of a main chain liquid-crystal polymer containing semi-flexible coupling chain. **Mol. Cryst.. Liq. Cryst**, n.180b, p. 233, 1990.

GALESKI A.; ARGON A. S.; COHEN R.E; BARTCZAK Z.; On the plastic deformation of amorphous component in semicrystaline polymers. **Polymer**, v. 37, n.11, p- 2113, 1996.

HADDAD A.; SESSOS A.; ATTIAS M.; FARINA M.;, NAZARETH M. M.; SILVEIRA M.; BENCHIMOL M.; SOARES M J., BARTH M O.; MACHADO D. R.; SOUTO-PADRÓN T., SOUZA W.. **Técnicas básicas de microscopia eletrônica aplicadas às ciências biológicas**. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Microscopia, 1998, 80p.

HEARLE J. W.S.; SPERROW T.; CROSS P.M. **The use of scanning electron microscopy**, Oxford:Oxford, 1972, 232p.

HOCK C.W, Selective Oxidation with nitric acid reveals microstructure of polypropylene. **Polym. Letter**, v. 3, p. 573,1965.

HILL M.J.; BRADSHAW D.G.; CHEVILI R.J. Changes in lamellar thickness observed in single crystal mats as a result of treatment whit chorosulphonic acid.**Polymer**, v. 33, n.04, p. 874, 1992.

HOLINK A.S.; KAMBOUR R.P.; FINK D.G.; HOBBS .Y., **Microstructural science**, v.7,1979.

KANIG G.. Application of the short-time staining for the electron-microscopic investigation of the crystallization of polyethylene. **Colloid & Polymer Science**, v.261,p.373, 1983.

KANIG G., further electron-microscope observations on polyethylene .1. granule structure of the melt as an artefact. **Colloid & Polymer Science**, v.265,n.10,p.855,1987.

KESKKRUKA, H.; TRAYLOR P.A.. A method for examining rubber particles from impact polystyrene, **Polymer** ,v.19,n.4,p.465,1978.

KESTEMNBACH H.; BOTA FIILHO W. J. **Microscopia Eletrônica de Transição e Varredura.** São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1994.

LEE W.B, WU S.Z, SONG M.S, Characterization of the orientation structure and distribution in rolled polypropylene, **J. Mat. Eng, Performance**, v.05, n.05, p.637, 1996.

LI J.X, J.N, NESS, W.L, CHEUNG, L. Lamellar structure of pom spherulites imaged by a two-stage ruo4 staining technique, **Journal Applied Polymer Science**, v.59, n.11, p. 1733, 1996.

MANNHEIMER W.A; SCHMIDT P.F.; VANDER VOORT G.F.; WILLIAMS D.B; **Microscopia dos Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Microscopia, 221p., 2002.

MICHLER G.H. Microstructural construction of polymers with improved mechanical properties. **Polymers For Advanced Technologies**, v.9, n . 10-11, p. 812, 1998.

MONTEZINOS D, WELLS B.G, BURNS J.L. The use of ruthenium in hypochlorite as a stain for polymeric materials, **J. Polym. Science: Polym. Letters Edition**, , v.23, p.421, 1985.

NAYLOR K.L.; PHILLIPS P.J. Optimization of permanganic etching of polyethylenes for scanning electron-microscopy, **J.Polym.Sci., Polym. Phys. Edn**., v.21, n.10, p. 2011, 1983.

OLLEY R.H.; BASSETT D.C. On the lamellar morphology of isotactic polypropylene spherulites**, Polymer**, v.25, n.7, p. 935, 1984.

OLLEY R.H; BASSETT D.C.; BLUNDELl D.J. Permanganic etching of peek, **Polymer**, v.27, n.03, p. 344, 1986.

.
OLLEY R.H; BASSETT D.C; HINE P.J; WARD I.M. Morphology of compacted polyethylene fibers**, J. Mater. Sci**., v.28, n. 04, p.1107, 1993.

OLLEY R.H.; HODGED A.; BASSETT M.C, Permanganic etchant for polyolefins, **J. Polym. Science: Part B: Polym**. **Phys.**, v.17, n.04, p.627, 1979.

PALMER R.P.; COBBOLD A.J,. The texture of melt crystallised polythene as revealed by selective oxidation, **Makrom. Chem**., v..74, p.174, 1964.

SHAHIN M.M, OLLEY R.H, BLISSETT M.J, Refinement of etching techniques to reveal lamellar profiles in polyethylene banded spherulites, **J. Polym. Science: Part B: Polym. Phys**., v.37, p.2279, 1999.

PATRICK M.; BENNETT V.; HILL M.J, A comparison of methods of specimen preparation for transmission electron microscopy of bulk polyethylene. **Polymer**, v.37, n.24, p. 5335, 1996.

PUIG C.C; HILL M.J; ODELL J.A. Absence of isothermal thickening for a blend of linear and branched polyethylene**. Polymer**, v.34, n.16, p. 3402, 1993.

SPIT J.B. Gas discharge etching as a new approach in electron microscopy research into high polymers, **Polymer**, v.4, p109-117,1963.

RUSNOCK J. A.; HANSEN D. J. Application of transmission electron microscopy to polymer thin sections in observations on nylon 66 bulk and filament forms, **J. Polym. Sci,** a.3, p.647, 1965.

SANO H.; USAMI T.; NAKAGAWA H. lamellar morphologies of melt-crystallized polyethylene, isotactic polypropylene and ethylene-propylene copolymers by the ruo_4 staining technique, **Polymer**, v.27, n.10, p.1497, 1986.

STEFFENS W.L.; Method for removal of epoxy-resins from tissue in preparation for scanning electron-microscopy, **J. Microscopy**, v.113 n.1,p 95, 1978.

TRENT J.; SCHEINBEIM J.I.; COUCHMAN P.R.. Ruthenium tetraoxide staining of polymers for electron-microscopy, **Macromolecules**, v.16, p.589, 1983.

TRENT J.; SCHEINBEIM J.I.; COUCHMAN P.R. Electron-microscopy of ps-pmma and rubber-modified polymer blends - use of ruthenium tetroxide as a new staining agent, **J. Polym. Science: Polymer Letters Edition** , v.19, p.315, 1981.

VITALI R.; MONTANI E.; ruthenium tetroxide as a staining agent for unsaturated and saturated polymers**, Polymer**, v.21, n.10,p. 1220, 1980..

CAPÍTULO 3

PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS METÁLICAS E DE SEMICONDUTORES PARA OBSERVAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

3.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A observação microscópica dos materiais metálicos e dos materiais semicondutores fornece uma série de informações relevantes sobre a composição e a constituição estrutural dos mesmos, que permite correlacionar as etapas de fabricação, desde a matéria-prima até o produto final (VANDER VOORT, 1984).

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um dos principais instrumentos para a caracterização dos materiais metálicos e semicondutores, destacando-se a observação da morfologia, constituição e distribuição das fases presentes; inclusões e trincas; discordâncias e maclas; espessura e profundidade de camadas superficiais (ZEGHBRORCK, 2003).

A preparação apropriada de uma amostra garante a reprodução e a confiabilidade da investigação (GOLDSTEIN et al.,1992). Para a observação no MEV, a amostra deve estar livre de umidade e limpa, além disso, deve ser condutora e resistente ao feixe de elétrons. As técnicas relacionadas com preparação de amostras para a observação por microscopia óptica ou eletrônica de varredura são denominadas de técnicas metalográficas (METALS HANDBOOK,1985).

O desenvolvimento da metalografia está historicamente relacionado com a evolução da microscopia óptica e também da microscopia eletrônica (WATT, 1997). A necessidade de aprofundar o conhecimento sobre a microestrutura dos metais e materiais semicondutores exigiu imagens com aumentos mais significativos do que aqueles obtidos por microscopia óptica, neste sentido, também aumentou a complexidade dos procedimentos para a preparação das amostras.

Caso a amostra apresente dimensões que não comporta o manuseio seguro por ser muito grande ou muito pequena, uma seqüência de procedimentos deve ser realizada para adequá-la ao MEV, os quais serão descritos neste capítulo (HENDERSON,1972).

3.2 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

A preparação da amostra deve ser executada em ambiente apropriadamente limpo. Recomenda-se utilizar água corrente ou banho com ultra-som para limpar a amostra e ar quente ou sopro de nitrogênio para secá-la. A água corrente será necessária para evitar que as partículas retiradas da superfície por abrasão, durante os procedimentos de corte, lixamento e polimento, se instalem na superfície, contaminando a mesma e afetando a superfície a ser observada. Por precaução, recomenda-se a utilização de luvas durante todas as etapas de manuseio e a substituição das mesmas na passagem de uma etapa para outra, para evitar que resíduos da operação atual, interfiram na etapa subseqüente. Porém, em determinados casos, quando a toxidade da amostra, das soluções, ou dos reagentes utilizados for elevada será necessário desenvolver os procedimentos metalográficos dentro de uma capela com exaustão. Durante todo o manuseio das amostras, devem ser observados os cuidados e as normas de segurança indicadas para manipulação de produtos químicos (STEERE,1971). No

caso de investigações futuras, a amostra deverá ser protegida dentro de embalagens apropriadas, em atmosfera controlada ou em vácuo.

3.2.1 Etapas de preparação

As etapas para a preparação de amostras metálicas ou de semicondutores para microscopia eletrônica de varredura são basicamente cinco, isto é, seleção da amostra, seguida de corte, embutimento, lixamento, polimento e ataque químico da superfície. A amostra que não necessitar passar por nenhuma das etapas citadas acima, deve passar por um rigoroso processo de limpeza e secagem antes de ser colocada dentro da câmara do MEV. A limpeza pode ser feita por imersão em um banho (com água, álcool, acetona ou detergente) sob ultra-som e a secagem deve ser realizada com jatos de nitrogênio super seco ou em estufas desidratantes.

As amostras espessas e porosas podem reter umidade dificultando a obtenção do vácuo ideal na câmara do MEV, até neste caso é aconselhado o uso da estufa ou de acondicionamento em dessecador por alguns dias até a secagem completa.

Amostras particuladas (pó), mesmo muito finas, podem também passar por processo de limpeza e secagem (quando for adequado à investigação). Para evitar que partículas contaminem a coluna do MEV, recomenda-se mesmo após fixação no *stub* e a metalização, submetê-las a jatos de gás (nitrogênio) para assegurar que as mesmas estejam em boas condições de adesão.

3.2.1.1 Seleção

A dimensão da amostra a ser analisada no MEV deve ser a primeira etapa a ser considerada na triagem. A maioria dos microscópios eletrônicos possui suporte metálico com dimensões entre 100 a 200 mm de diâmetro. No caso da amostra exceder este diâmetro, e se não for possível seccioná-la é recomendada a confecção de réplicas (ASTM-E 407-93,1993).

3.2.1.2 Corte

O corte para a obtenção de amostras pode ser realizado em máquinas com discos abrasivos comuns ou diamantados. O disco abrasivo deve ser escolhido junto ao fabricante de acordo com a sua utilização. Semicondutores como o silício, o arsenieto de gálio entre outros compostos III-V com alto grau de pureza são extremamente frágeis e susceptíveis ao risco, por isso, o corte deve ser efetuado com disco diamantado muito fino, em alta rotação e baixa velocidade de avanço, para evitar fraturas na amostra. Além disso, o corte gera calor suficiente para, em determinados casos, danificar ou modificar a superfície da amostra, sendo imprescindível o uso de líquidos refrigerantes (preferivelmente água).

Após o corte, a amostra deve ser lavada para eliminação dos resíduos. A limpeza deve ser realizada com um solvente adequado e ativada por ultra-som. A figura 3.1 mostra um modelo comercial de um equipamento (*cut-off*) com disco diamantado interno.

Alguns materiais como as lâminas monocristalinas de silício e GaSb também podem ser seccionadas por pressão, afim de que rompam em um dos planos de clivagem dispensando o corte por abrasão.

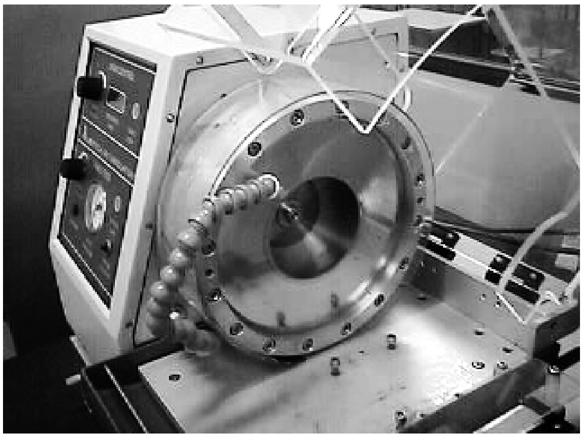


Figura 3.1 - Modelo comercial de *cut-off* com disco diamantado com superfície de corte interna.

3.2.1.3 Embutimento

No caso de amostras pequenas e/ou delgadas, é necessário fixá-las para facilitar a preparação e auxiliar no manuseio durante as etapas de lixamento, polimento e ataque químico. As técnicas metalográficas convencionais indicam o embutimento ou a inclusão da amostra em resinas de cura rápida à frio ou em baquelite. Porém, a grande maioria das resinas não é resistente às baixas pressões da câmara (vácuo) ou ao feixe de elétrons, sofrem degradação ou desgaseificação provocando a contaminação da coluna. A alternativa é o uso de um suporte mecânico, que pode ser confeccionado com polímeros ou metais, onde a amostra pode ser encaixada e fixada com parafusos, engates rápidos ou presilhas. Os suportes mecânicos devem ser resistentes aos reagentes químicos, fáceis de serem removidos e prender a amostra de forma eficiente. A figura 3.2 mostra um exemplo de suporte que permite o manuseio seguro de pequenas amostras durante o lixamento e o polimento.

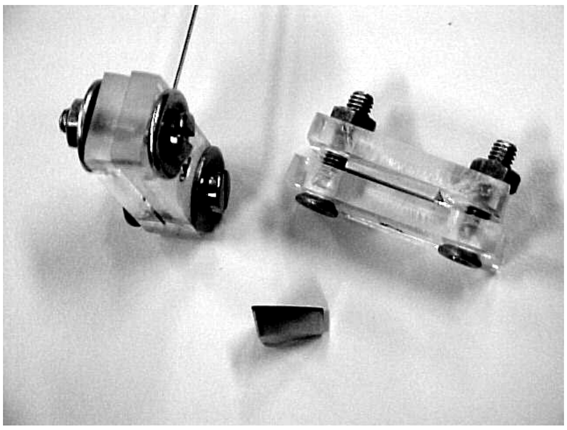


Figura 3.2 - Exemplo de suportes mecânicos utilizados para pequenas amostras como fios e lâminas o qual necessitam de aplanamento e polimento para as observações microscópicas.

Amostras finas, difíceis de manusear, no formato de lâminas, podem ser montadas para polimento superficial em um cilindro de vidro ou metálico, como os das

figuras 3.3 e 3.4. Os adesivos indicados para a fixação da lâmina no suporte cilíndrico devem ser de fácil remoção e inertes. A parafina sólida é uma boa opção e basta ser levemente aquecida para colar e descolar a amostra no suporte, podendo ser utilizada para quase todos os materiais semicondutores e metálicos. Uma maneira prática é colocar o cilindro sobre uma chapa quente, fundir uma pequena quantidade de parafina sobre ele e com uma pinça colocar a lâmina ou as lâminas sobre a parafina derretida. Então, aguardar a solidificação da parafina pelo resfriamento do conjunto. Se a amostra for submetida ao lixamento, deve-se cuidar para que as sobras de parafina, principalmente das bordas da amostra sejam retiradas, evitando assim, que partículas do abrasivo aderidas na parafina se soltem, provocando riscos na superfície durante o polimento.

No caso do suporte da figura 3.3 observa-se que o mesmo é muito mais largo que a amostra (no centro) por isso foi necessária a utilização de "balancetes" para garantir o equilíbrio e a estabilidade do conjunto durante o polimento. A amostra principal foi aderida no centro do suporte e as outras na periferia, equilibrando as laterais, formando os chamados “balancetes”.

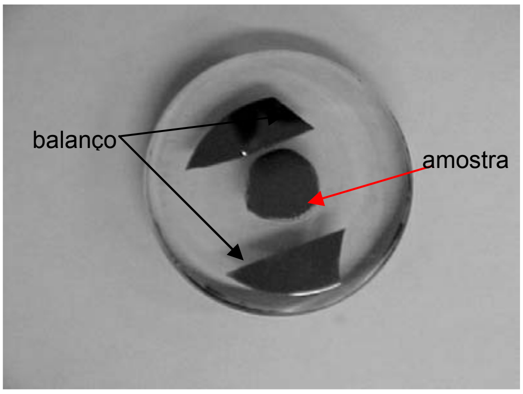


Figura 3.3 - Método para balancear os esforços em amostras delgadas (lâminas) durante lixamento e polimento.



Figura 3.4 - Suporte para amostras delgadas (lâminas) com anel móvel que permite equilibrar o desgaste das amostras durante o lixamento e o polimento. Os rasgos laterais servem para o escoamento de líquidos (no caso de abrasivos em suspensão aquosa). Ao lado, a parafina utilizada para aderir as amostras no suporte.

Na figura 3.4 o suporte metálico apresenta um anel periférico móvel que garante o equilíbrio e o nivelamento da amostra durante as operações de lixamento e polimento, dispensando os "balancetes"

A impossibilidade da utilização dos recursos citados anteriormente pode-se embutir a amostra em resina resistente ao feixe eletrônico. As resinas utilizadas para a preparação de réplicas podem ser utilizadas para embutir a amostra, como na figura 3.5. É importante salientar que a utilização de uma resina adequada é determinante tanto para a obtenção das imagens como para a preservação do microscópio. As resinas para réplicas não são tão rígidas como as de embutimento e, por isso, podem complicar as operações de corte, lixamento e polimento.

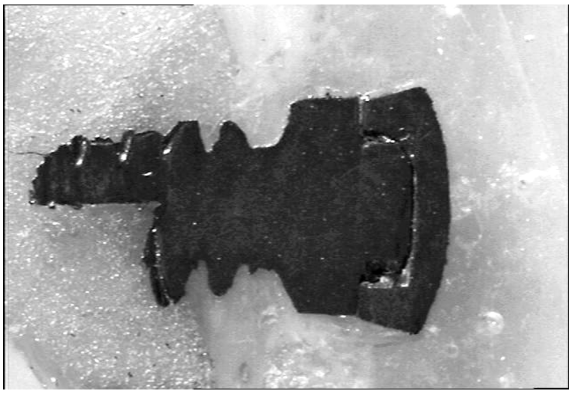


Figura 3.5 - Amostra metálica embutida em resina para observação no MEV (cortesia IPCT-PUCRS).

3.2.1.4 Lixamento

As lixas são produtos fabricados com a deposição de grãos cerâmicos abrasivos, previamente classificados, de tamanho especificado, sobre papel, tecido ou fibra vulcanizada, filme plástico ou combinação (papel + tecido), e unidos por camadas de adesivos (SAIT-GOBAIN, 2003). Nesta etapa da preparação, as lixas de carbeto de silício são as mais adequadas devido à eficiência na remoção de materiais metálicos e semicondutores aliado ao baixo custo. Metais muito dúcteis são difíceis de lixar, exigindo cuidado na escolha da seqüência granulométrica do abrasivo. Geralmente, recomenda-se a seguinte seqüência de grãos: 180, 240, 280, 320, 400 e 600 (1000 e 1200 em casos especiais), porém, dependendo do acabamento inicial da superfície, podem ser dispensadas algumas lixas na seqüência. Por exemplo, para ligas de alumínio e de cobre (brutas de fusão) pode-se iniciar o lixamento a partir da lixa de grão 400.

O lixamento com lixas d'água deve ser realizado sob fluxo constante de água, com o intuito de remover prováveis detritos abrasivos evitando artefatos como, por exemplo, a incorporação de partículas indesejáveis na matriz da amostra. A direção de lixamento deve ser alternada várias vezes para a mesma granulometria, alternando o sentido da amostra em ângulo de 90º. Outra opção é direcionar o lixamento formando um laço semelhante ao número oito. Isto garante uma maior eficiência na planificação da superfície e a eliminação dos riscos da etapa anterior.

Amostras metálicas e de materiais semicondutores podem ser lixados também com abrasivos em pó em solução aquosa. A utilização de abrasivos em pó requer o

cuidado de não mesclar em uma mesma superfície de lixamento, granulométrias diferentes. Caso os abrasivos selecionados reajam com a amostra desenvolvendo manchas ou aumento de rugosidade, deve-se, verificar se o pH da mistura abrasiva não está muito ácido. O pH deve ser medido preferencialmente no local de contato entre a amostra e o abrasivo, e deve ser neutro ou aproximar-se do neutro. Dependendo do caso, é suficiente apenas modificar levemente o pH da mistura, para que as condições ideais sejam satisfeitas, porém, pode-se optar por trocar o abrasivo por outro mais adequado.

Os processos mecânicos para polimento da superfície por fresa ou retífica não substituem o processo de lixamento, realizado manualmente ou em máquinas específicas. A plaina ou a retífica provocam o encruamento do material, que modificando a microestrutura na superfície e, portanto mascarando os resultados.

3.2.1.5 Polimento

Após o lixamento realiza-se o polimento, a fim de que quaisquer marcas deixadas pelas lixas possam ser eliminadas. Os metais mais fáceis de lixar e polir são aqueles que apresentam maior homogeneidade quanto à dureza de seus constituintes. Os mais difíceis são os materiais que possuem partes muito duras em uma matriz dúctil ou vice-versa, como é o caso dos ferros fundidos e dos compósitos metal-cerâmicos. Além disso, os materiais muito dúcteis como o cobre puro e o chumbo também são muito difíceis de polir. São dois os tipos de polimento indicado para a preparação de amostras metálicas, um de natureza mecânica e outro eletrolítico.

a) Polimento Mecânico

No polimento com máquina, os discos rotativos são recobertos com pano e impregnados de abrasivo. A amostra deve ser pressionada sobre o disco e em posições aleatórias, equilibrando o polimento. Após algum tempo, deve-se girar a amostra 90 graus, reiniciar o procedimento de polimento e assim sucessivamente, até que toda a superfície esteja polida. Já o polimento manual deve ser conduzido sobre uma superfície bem plana, o pano pode ser colado em uma lâmina de vidro ou em uma chapa metálica. Deve-se pressionar levemente a amostra sobre o pano impregnado de abrasivo, levando a amostra sobre o abrasivo, desenhando o número oito.

Para o polimento dos metais em geral, recomenda-se como abrasivo a alumina em suspensão aquosa (óxido de alumínio (Al_2O_3)) disponível comercialmente, ou a pasta de diamante com granulação entre 5 a 0,5 μm. A alumina em suspensão aquosa deve ser constantemente alimentada sobre o pano durante o polimento. A alumina é misturada com água formando uma suspensão, enquanto que a pasta de diamante utiliza óleo ou vaselina como lubrificante. Durante o polimento, a água e os lubrificantes terão a função de fazer a amostra deslizar suavemente sobre o abrasivo para que a abrasão seja lenta, homogênea e gradual, evitando que a superfície seja danificada ou modificada. A facilidade de lavar o pano após o polimento somente com água permite o melhor aproveitamento e conservação do mesmo, por isso os abrasivos em suspensão aquosa são os mais utilizados.

Para o polimento com pasta de diamante, inicialmente adiciona-se o lubrificante sobre o pano de polir e a seguir pequenas quantidades da pasta de diamante. A mistura dos dois componentes deve ser realizada na superfície do pano com a amostra a ser polida. Para cada granulométrias deve-se utilizar um pano diferente. Na politriz automática os movimentos circulares da amostra no sentido horário e anti-horário durante todo o procedimento melhoram o acabamento da superfície.

A última etapa do lixamento pode ser substituída pelo polimento com pasta de diamante com grãos maiores, entre 6 e1 μm. Apesar do elevado custo do material em relação às lixas de grão 1000 e 1200, o resultado em tempo e o acabamento final justificam o investimento.

O disco de polimento é recoberto com tecido que deve ser capaz de reter o abrasivo, conservar-se inerte quimicamente durante o uso e ser resistente ao manuseio durante a operação propriamente dita. A politriz automática é recomendável somente pela economia de tempo, não alterando a qualidade final do polimento obtido.

O polimento, assim como o lixamento nos materiais semicondutores, pode ser realizado em politriz automática, ou manualmente com um pano colado em uma superfície plana. Em ambos os casos, é recomendado utilizar uma formulação à base de sílica coloidal, hipoclorito de sódio (NaClO) e água. O pano deverá apresentar uma boa resistência frente à formulação utilizada. A função da sílica coloidal é promover a abrasão mecânica, com a retirada da camada de óxido da superfície da amostra formada pela ação do hipoclorito de sódio. A sílica coloidal comercialmente recomendada para o polimento (WHEYER, 1997) de lâminas de semicondutores, possui 50% em peso de sílica (SiO_2), com um diâmetro médio de partícula em torno de 22 nm. O pH ideal é de 9,1 na temperatura ambiente (GRACE DAVISON, 2003). Para o polimento, por exemplo, de uma lâmina de GaSb, de 30,0 mm de diâmetro, utiliza-se, em média, entre 20,0 a 40,0 mL de sílica coloidal e entre 20,0 a 30,0 mL de hipoclorito de sódio. A mistura do hipoclorito de sódio com a água e a sílica se transforma em uma pasta gelatinosa, promovendo a suspensão dos resíduos da abrasão, o que diminui a probabilidade de riscos na superfície do material.

A maioria dos produtos utilizados no polimento é de custo elevado e requerem cuidados especiais no manuseio. Um exemplo é a solução alcoólica de bromo metanol, muito eficiente para o polimento da maioria dos materiais semicondutores, porém de elevada toxidade e de difícil manipulação (WITT et al.,1973). Ao término do polimento, a amostra deve ser lavada com jatos de água destilada ou com banho de ultra-som. Recomenda-se o uso de jatos de nitrogênio super seco para a secagem da amostra, evitando assim, que as gotas de água restantes venham manchar a superfície.

Para verificar a qualidade do polimento, deve-se periodicamente observar a superfície em um microscópio no modo campo escuro.

b) Polimento Eletrolítico

O polimento eletrolítico é realizado em uma cuba fechada que possui um orifício onde é fixada a face da amostra a ser polida, que deve ficar em contato com o eletrólito. Os eletrólitos mais utilizados em metais são compostos de ácidos fortes misturados. Uma corrente elétrica adequada faz com que uma camada muito fina da amostra seja retirada pelo eletrólito, resultando numa superfície espelhada. Em certas condições, para revelar a microestrutura é possível realizar o polimento e o ataque concomitantemente na mesma cuba eletrolítica, sem movimentar a amostra.

Na literatura especializada (METALS HANDBOOK,1985) pode-se encontrar facilmente a descrição de reagentes que são utilizados como eletrólitos, para vários metais e ligas metálicas.

3.2.1.6 Ataque Químico

Na maioria das vezes, a distinção entre os constituintes microestruturais é dificultada pela insuficiência de contraste entre eles ou entre a matriz, mesmo em amostras bem polidas e mesmo no modo BSE. Aconselha-se, então, submeter a amostra

a um ataque químico, cuja função é delinear os contornos entre fases e grãos, aumentar o contraste e possibilitar a visualização e a localização dos mesmos no microscópio. O ataque químico provoca diferenças de altura entre os constituintes superficiais devido à diferença da composição química e/ou aos defeitos estruturais. Os exemplos mais significativos são os contornos de grãos, precipitados, segregações, inclusões e discordâncias que podem ser revelados pela ação seletiva de certos reagentes químicos (COSTA et al.,1997; DEDAVID et al.,2000).

Existe uma gama de soluções e reagentes que tradicionalmente são utilizados para micrografia, com alto grau de reprodutibilidade e com alta seletividade. O ataque químico nada mais é do que um processo de corrosão controlado pelas heterogeneidades da superfície. Por isso, a qualidade do polimento é essencial para revelar a microestrutura. De um modo geral, os reagentes seletivos apresentam três componentes principais: ácido (agente corrosivo), solvente orgânico (diminuir a ionização) e um agente oxidante (VAN DER VOORT, 1984).

Para o silício e compostos do grupo III-V como GaAs, GaN, InSb e GaSb a literatura especializada apresenta alguns reagentes típicos para revelar discordâncias, falhas de empilhamento e segregação (DEDAVID,1996; COSTA,1997; WHEYER,1997)

Muitos dos ataques químicos para materiais semicondutores, além de revelar a estrutura, são realizados para preparação das superfícies, para os crescimentos epitaxiais, deposições, texturização e eliminação de rugosidade superficial (DEDAVID, 2000). Na tabela 3.1 são apresentados alguns resultados obtidos com a utilização de um reagente com duas concentrações para o composto semicondutor antimonieto de gálio.

Tabela 3.1 - Defeitos estruturais revelados em GaSb

REAGENTE	PLANO	ESTRUTURA REVELADA
H_2SO_4(98%) + H_2O_2(30%) + H_2O [5:1:1]	(1 1 0)	maclas e microdefeitos (precipitados, inclusões)
	(1 1 2)	maclas e microdefeitos (precipitados, inclusões)
	(1 1 0)	*pits* e microdefeitos (precipitados, inclusões)
	(1 1 1)Ga	*pits*
	(1 1 1)Sb	estrias
H_2SO_4(98%) + H_2O_2(30%) [5:1]	(1 1 0)	estrias e microdefeitos (precipitados, inclusões)
	(1 1 0)	*pits* e microdefeitos (precipitados, inclusões)
	(1 1 2)	*pits* e microdefeitos
	(1 1 1)Ga	estrias, maclas e microdefeitos (precipitados, inclusões)

Para evitar que a oxidação da superfície do material semicondutor interfira na ação do ataque químico, provocando manchas e desníveis na superfície, deve-se eliminar a camada oxidada. Sugere-se mergulhar a amostra em um banho composto de HCl diluído em 50% de água, durante três ou quatro minutos, depois lavar com água destilada, secar com jatos de nitrogênio antes do ataque químico.

Na tabela 3.2 são apresentados alguns reagentes típicos para utilizados para micrografia dos metais e ligas metálicas.

Tabela 3.2 - Soluções usuais para exame micrográfico (MANNHEIMER,2002; METALS HANDBOOK,1995).

MATERIAL	SOLUÇÃO	OBSERVAÇÕES
Alumínio	H_2F_2 40% (0,5 mL)+H_2O (100 mL)	Uso geral em Alumínio e suas ligas, pode-se aumentar a concentração de H_2F_2 até 10%
Alumínio e suas ligas	HNO_3 (2,5 mL) + HCl (1,5 mL)+ H_2F_2 (1 mL)+H_2O(95 mL)	Reagente de Keller, exceto ligas com alto Si; ataque por imersão, 10-20 s, lavar com água quente.
Alumínio e suas ligas	NaOH (1 a 2 g) + H_2O (100 mL) mL)+H_2O(95 mL)	Uso geral para alumínio puro e algumas ligas, ataque por esfregaço, 5-10 segundos; usar solução recém preparada.
Carbetos sinterizados	KOH (10 g) + $K_3Fe(CN)_6$ 10g + H_2O (100 mL)	Reagente Murakami
Chumbo e suas ligas	Etanol ou H_2O (90 mL) + HCl (20-30 mL) + $FeCl_3$ (0-10 g)	Ataque por imersão, de 1 a 10 minutos, para ligas e soldas.
Chumbo e suas ligas	Glicerol(84 mL), $C_2H_4O_2$ (8 mL), HNO_3 (8 mL)	Usar recém preparada; atacar alguns segundos, 20 a 80 °C.
Cobalto e suas ligas	HNO_3 (15 mL) + $C_2H_4O_2$ (15 mL) + HCl (60 mL) + H_2O (15 mL)	Envelhecer por uma hora antes do uso; ataque por imersão, 30 segundos.
Cobre e suas ligas	$FeCl_3$ (5 g) + HCl (15 mL) + H_2O (100 mL) ou Etanol (60 mL)	Cloreto férrico aquoso ou alcoólico; clássico para ligas de Cu, proporções variam muito.
Cobre e suas ligas	$H_8N_2O_8S_2$ (10 g) + H_2O (100 mL)	Revela contornos de grão, sensível a orientação; imersão de 3-60 segundos.
Cobre-liga dentárias	$K_2Cr_2O_7$(2 g)+ NaF (1g) + H_2SO_4 (3 mL) + H_2O (100 mL)	Reagente de Crowell; para ligas de Cu-Ag-Sn; ataca a fase beta (AgSn).
Ferros e aços carbonos	HNO_3 (2,0 mL) + etanol (100 mL)	Nital 2%; reativo por excelência para aços.
Ferros e aços carbonos	Ácido pícrico (4g) + etanol (100 mL)	Revela melhor as estruturas com carbetos, especialmente nos contornos de grão.
Ferro-aços inoxidáveis	HNO_3 + HCl + H_2O (1:1:1)	Bom reagente de uso geral. Em aço inoxidável
Ferro-aços inoxidáveis	$CuCl_2$ (1,5 g) + HCl (100 mL) + Etanol (100 mL)	Reagente de Kalling 2; ataca ferrita rapidamente, austenita lentamente, não ataca carbetos.
Ferro-aços inoxidáveis	$CuCl_2$ (5 g) + HCl (33 mL) + H_2O (33 mL) + Etanol (33 mL)	Reagente de Kalling 1; ataca fortemente a martensita

Ferro-aços inoxidáveis	KOH (45 g) + H2O (60 mL)	Ataque eletrolítico a 2,5 V; destaca fase sigma
Ferro-aços inoxidáveis	$NH_4(OH)$ concentrado	Ataque eletrolítico a 6 V; ataca apenas carbetos.
Magnésio e suas ligas	Ácido oxálico (0,2-2g)+ H_2O (100 mL)	Ataque por esfregaço de 6 a 10 segundos.
Magnésio e suas ligas	Etanol (100 mL) + Ácido pícrico (5 g) + $C4H_4O_2$ (5 mL)+ H_2O (10 mL)	Revela contornos de grãos.
Ouro e metais nobres	HCl (60 mL) + HNO_3 (40 mL)	Atacar por imersão até 60 segundos, utilisar capela com exaustão.
Ouro e metais nobres	CrO_3 (1 a 5 g) + HCl (100 mL)	Au puro e suas ligas, atacar por esfregaço ou imersão até 60 segundos.
Prata e suas ligas	NH_4OH (50 mL) + H_2O_2 3% (20 mL)	Ag pura, soldas, ligas Ag-Pd; atacar por imersão até 60 segundos; descartar solução após uso.
Prata e suas ligas	CrO_3 (1 a 5 g) + HCl (100 mL)	Ag pura e ligas de Ag; atacar por esfregaço ou imersão até 60 segundos.
Prata e suas ligas	CrO_3 (1-2 g)+H_2SO_4 (1 a 2 mL)+H_2O (100 mL)	Ligas Ag-Cu; atacar por imersão até 60 segundos; revela contornos de grão.
Titânio e suas ligas	H_2F_2 (1-3 mL) + HNO_3 (2-6 mL) + H_2O (100 mL)	Reagente de Kroll; ataque por imersão (10-30 segundos), examinar em luz polarizada.
Zinco	CrO_3 (40 g)+Na_2SO_4 (3 g)+H_2O (200 mL)	Reagente de Palmerton; imergir amostras até 3 minutos, lavar com solução aquosa 20% de CrO_3

As formulações encontradas na literatura são generalizadas e de diferentes autores, por isso, muitas vezes, algumas adaptações na fórmula (diluições) sejam mais eficientes para determinadas composições ou ligas metálicas. Porém, os parâmetros mais relevantes para a eficiência de um ataque seletivo é o controle do tempo e da temperatura durante a operação.

A Figura 3.6 apresenta a imagem de um *pit*, isto é, figura de ataque representando uma discordância (defeito de linha) sobre a superfície do semicondutor GaSb no plano (111), revelado pelo ataque químico.

No caso dos semicondutores aconselha-se que as observações em microscopia óptica e eletrônica sejam realizadas no menor espaço de tempo após o ataque químico, minimizando assim, o processo de oxidação da superfície. Para conservar a superfície revelada pelo ataque químico, as amostras de materiais semicondutores devem ser armazenadas sob atmosfera inerte e temperatura controlada. O último passo para a preparação da amostra é a limpeza para remoção de gordura e prováveis detritos oriundos da manipulação. As amostras devem estar fixas em suportes adequados dentro da câmara do MEV, como os indicados no Capítulo1

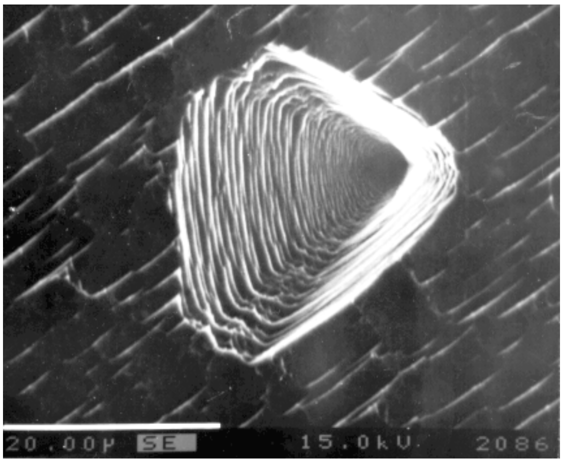


Figura 3.6 - Superfície do semicondutor GaSb obtida por MEV no modo SE. A amostra foi polida com sílica coloidal e atacada com o reagente CP4.

No caso de materiais metálicos e semicondutores, a fixação poderá ser realizada diretamente sobre a mesa dentro da câmara do MEV, utilizando-se fita de carbono. Para fixar em *stub* pode-se optar por adesivos ou cola celulósica adicionando-se prata coloidal ou, na ausência desta, pó de alumínio, ou pelo uso de fita dupla-face de carbono (C) ou de cobre (Cu). É importante observar que a cola esteja totalmente seca antes de levar o material ao MEV evitando contaminação da coluna pelo solvente. Caso outros métodos de fixação sejam utilizados, o importante é que eles estabeleçam um caminho elétrico entre a amostra e o suporte metálico.

3.3 OBSERVAÇÃO EM MICROSCOPIA ÓPTICA E ELETRÔNICA

Os metais e semicondutores são materiais adequados para a observação por microscopia eletrônica de varredura, pois são resistentes ao feixe eletrônico mesmo para tensões de aceleração de acima de 50 kV, as amostras não necessitam preparação específica, como no caso dos polímeros e materiais orgânicos.
As amostras preparadas para microscopia óptica podem ser utilizadas diretamente no MEV desde que não contenham resinas (exceto as apropriadas para microscopia eletrônica) e que tenham dimensões compatíveis com o suporte metálico do MEV.

3.3.1 Exemplos de imagens de amostras obtidas por MEV

Para exemplificar a utilização do MEV na observação de superfícies metálicas e superfícies semicondutoras serão apresentados alguns exemplos. A figura 3.7 mostra uma imagem do corte lateral de um tubo de aço galvanizado. A amostra não recebeu ataque químico, foi apenas cortada, lixada até o grão 600, limpa com acetona e fixada no *stub*. A área clara no contorno da superfície externa da amostra corresponde a uma camada de zinco resultante do processo de galvanização ao qual foi submetido o metal para proteção superficial, destacada na imagem pela utilização do modo BSE.

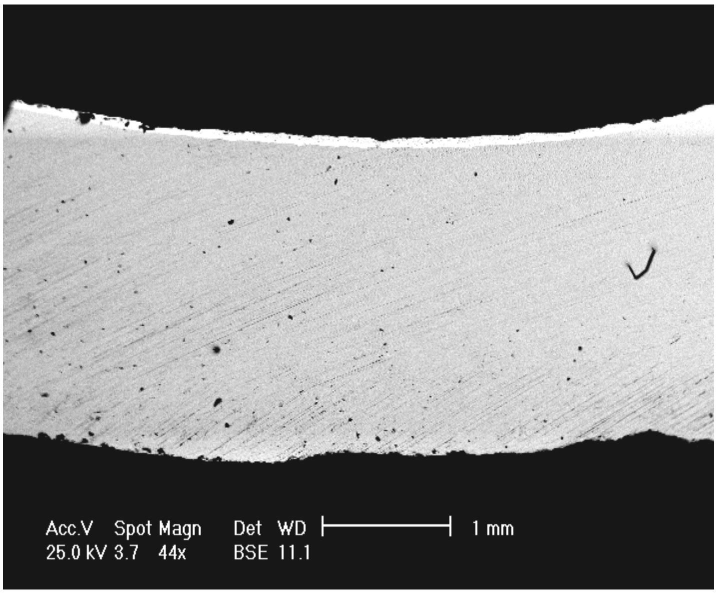


Figura 3.7 - Imagem obtida por MEV, no modo BSE, onde pode ser observado o desgaste da camada de zinco (região clara).

Imagens de amostras da liga de alumínio (AA380.0) são apresentadas na figura 3.8. As amostras foram submetidas aos procedimentos metalográficos convencionais, isto é, lixamento, seguido de polimento e ataque químico por imersão no reagente: HF 40% (0,5 mL)+H_2O (100 mL) (DEDAVID et al.,2002;). Nas imagens obtidas no MEV, no modo SE e BSE, observa-se a formação dendrítica ao fundo na figura 3.8 (a), e em primeiro plano precipitados típicos da liga bruta de fusão. Por outro lado, na figura 3.8 (b), obtida no modo BSE, são observados apenas os precipitados da liga.

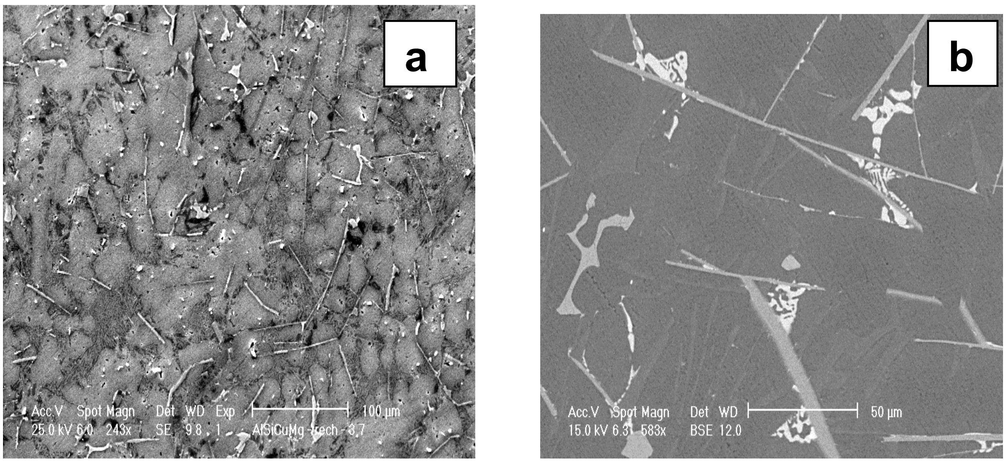


Figura 3.8 - Imagem obtida por MEV da liga de alumínio AA380, no modo: (a) SE - Elétrons Secundários (b) BSE - Elétrons Retroespalhados.

Na Figura 3.9 observa-se a imagem da superfície de um aço inoxidável com indicações de corrosão. Neste caso a amostra apenas foi cortada, limpa e seca em estufa para evitar a retenção de umidade nos poros.

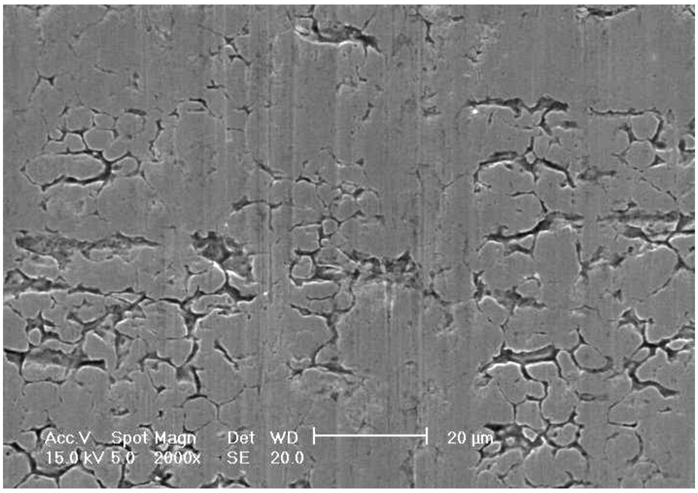


Figura 3.9 - Imagem obtida por MEV de superfície de aço inoxidável AISI 316 no início do processo corrosivo.

Nas figuras 3.10 e 3.11 são apresentados outros exemplos de utilização do MEV para análise em aços. Neste caso, a amostra foi analisada após corte e limpeza com água e álcool em banho de ultra-som e ataque químico seletivo para revelar a microestrutura martensítica.

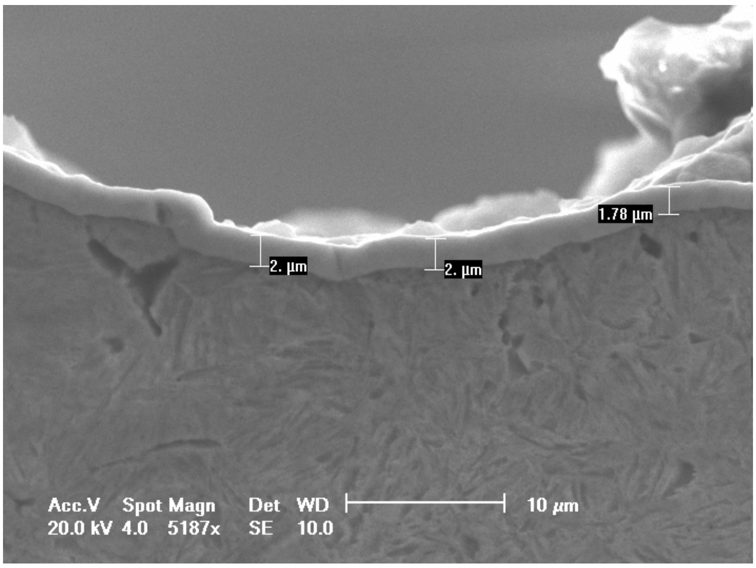


Figura 3.10 - Imagem, obtida por MEV, do corte transversal de uma barra de aço ao carbono, AISI 1050, revestida com uma camada de cromo (parte clara). A amostra apresenta microestrutura martensítica (parte cinza escuro).

Na imagem 3.10 a amostra foi preparada com métodos metalográficos convencionais. No ataque químico utilizado para revelar a microestrutura da barra foi

utilizado a imersão no reagente Nital por 4 segundos. A imagem revela a estrutura típica martensítica e a camada cromada de aproximadamente 2μm.

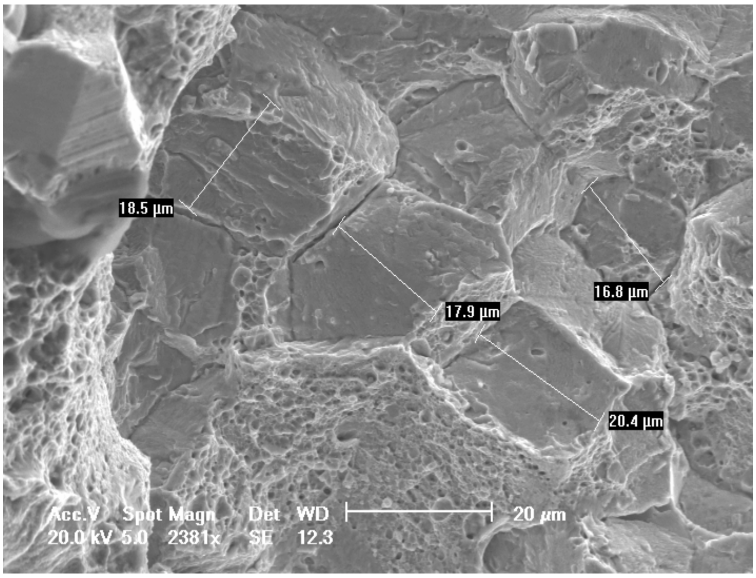


Figura 3.11 - Imagem obtida por MEV, modo SE, mostrando o comportamento da fratura e detalhes da dimensão da granulometria.

A amostra da figura 3.11 é uma amostra de um aço inoxidável AISI 420, retirada da parte fraturada, indicando fratura fragilidade (resultante do tratamento térmico) e granulometria média de 18μm. A amostra foi limpa apenas em banho de ultra-som com água e álcool, seca com jatos de ar quente e colada no *stub* com fita de carbono dupla fase.

Nas figuras 3.12 e 3.13 são apresentados exemplos de imagens de lâminas de silício. As imagens da figura 3.12 revelam trilhas depositadas sobre lâminas de silício. Amostras secas foram clivadas, coladas em *stubs* e receberam apenas um jato de nitrogênio para retirada dos resíduos sólidos de manuseio antes de entrar no MEV. As imagens da figura 3.13 foram cedidas pela Prof. Dr. Izete Zanesco, da Faculdade de Física da PUCRS, e revelam texturas utilizadas para lâminas solares.

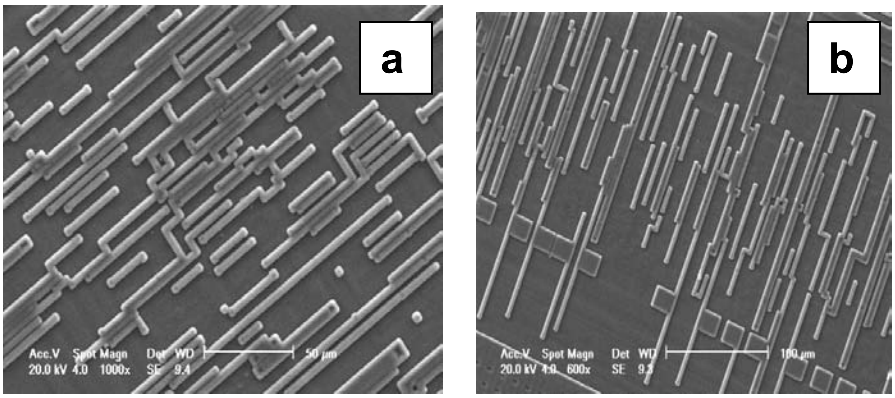


Figura 3.12 - Imagens MEV, modo SE, mostrando trilhas depositadas em lâminas de silício.

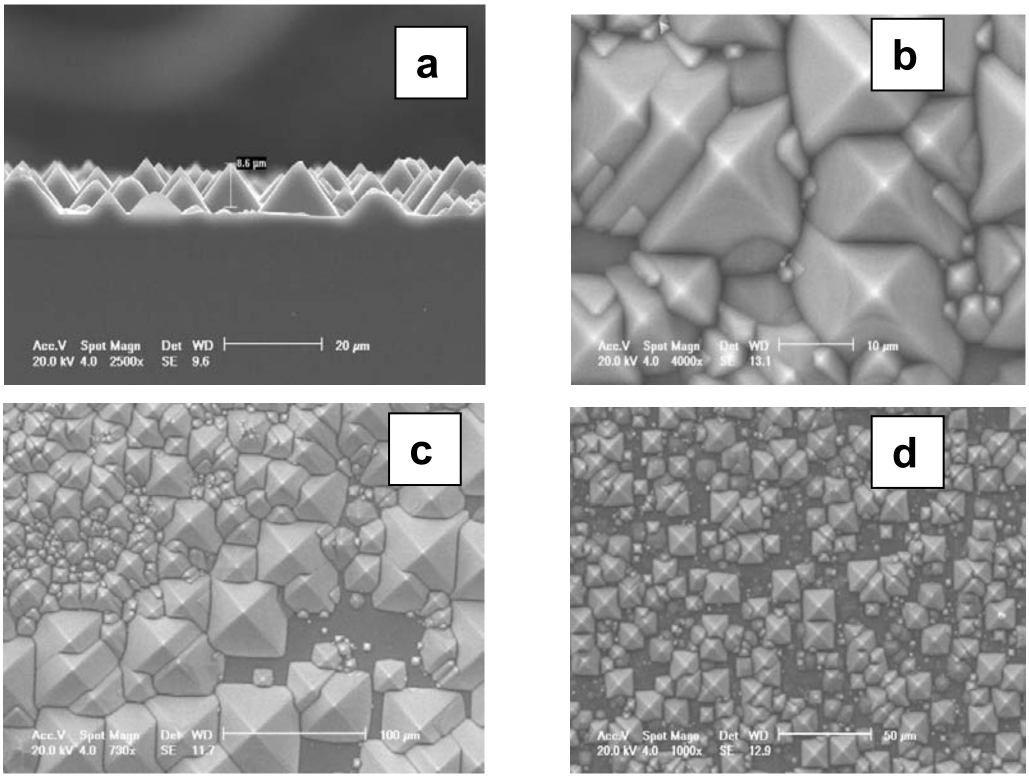


Figura 3.13 - Imagens MEV, modo SE, mostrando texturas em lâminas de silício, obtidas por ataque químico específico (KOH diluído em álcool isopropílico e água).

A forma piramidal nas imagens da figura 3.13, com seis faces, caracteriza o plano cristalográfico (1,1,1) da lâmina monocristalina.

3.3.2 Microanálise por EDS

No capítulo 1.6 foi identificado o modo de funcionamento do Espectrômetro de raios-X por Dispersão de Energia ou EDS (Energy-Disperse X-Ray Spectroscopy - conforme a sigla em inglês). A análise por EDS é uma ferramenta muito importante do MEV para a caracterização de materiais metálicos e semicondutores, pois permite ao pesquisador identificar a composição de sua amostra, mesmo que qualitativamente, em pontos específicos da imagem (CRUZ et al., 2006). Porém, deve-se atentar para as condições da superfície da amostra. No caso do EDS, a rugosidade superficial não é tão crítica quanto no caso da utilização do WDS-Wavelength Dispersive Spectroscopy (Espectrômetro de Comprimento de Onda Dispersivo - citado no capítulo 1). Principalmente, quando se deseja descobrir a composição mais aproximada de precipitados em matriz metálica ou de impurezas em semicondutores.

Em uma superfície rugosa (baixo polimento) pode-se aumentar consideravelmente o erro da quantificação do espectro obtido. A figura 3.14 exemplifica a influência da rugosidade superficial na quantidade de raios-X característico que chegará ao detector, esquematicamente demonstra que o volume de interação do feixe eletrônico (ver capítulo 1) varia conforme a rugosidade superficial e a inclinação da superfície da amostra.

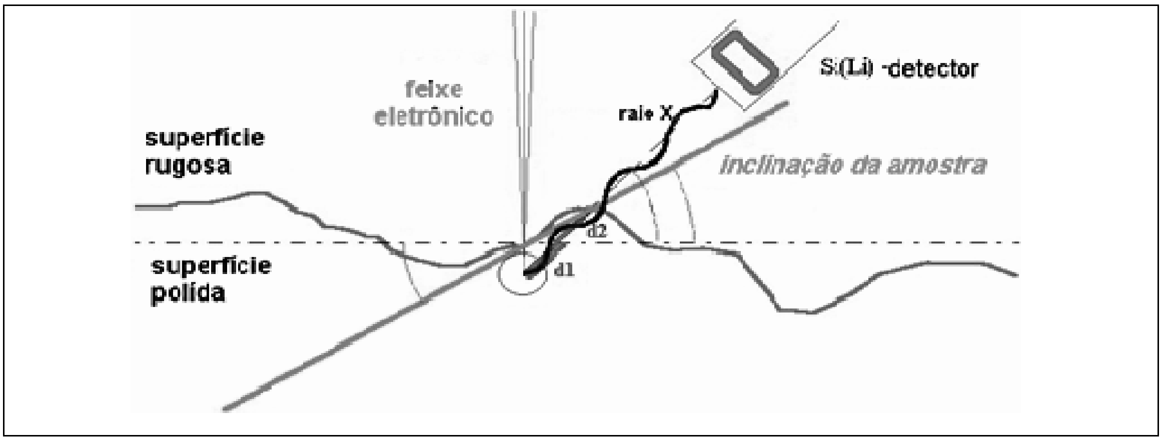


Figura 3.14 - Esquema mostrando os diferentes caminhos (d_1) e (d_2) seguidos pelo feixe em uma superfície com muita rugosidade em relação a uma superfície polida, durante análise por EDS. Exemplifica a influência do ângulo de inclinação da amostra (*tilt*) na detecção dos raios-X característicos por EDS.

Os raios-X característicos em microscopia eletrônica podem ser utilizados também para a formação de imagens, como mostra o exemplo da figura 3.15, que apresenta uma aplicação do mapeamento por elementos. A imagem (a) mostra precipitados em lâminas de GaSb, obtida no modo SE. A imagem (b) mostra um mapa composicional onde a parte clara indica presença mais acentuada do elemento gálio (Ga) em maior quantidade.

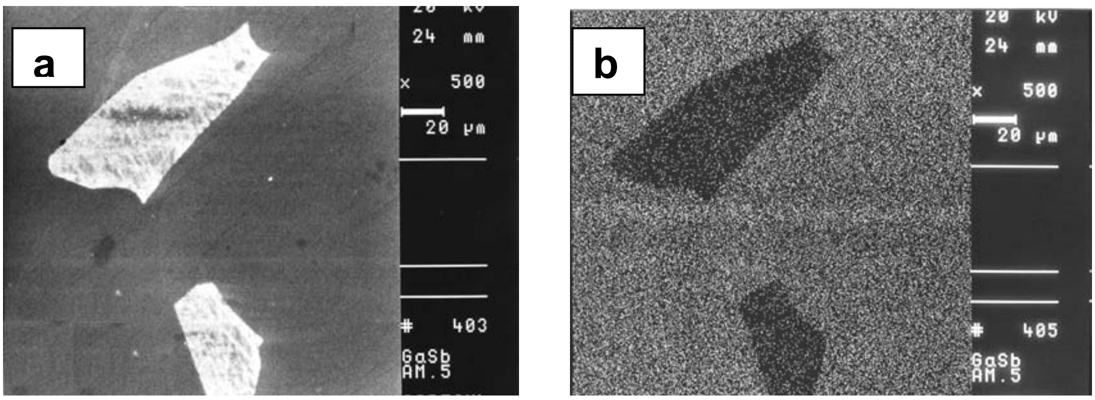


Figura 3.15 - Análise por EDS de precipitados em lâminas de GaSb. Em (b) mapa composicional referente ao elemento Ga, indicando maior presença de gálio fora do precipitado.

Na figura 3.16 é um exemplo da aplicação do espectro de EDS no estudo da distribuição de precipitados em ligas de alumínio. Onde as setas indicam as posições dos pontos analisados e os espectros correspondentes.

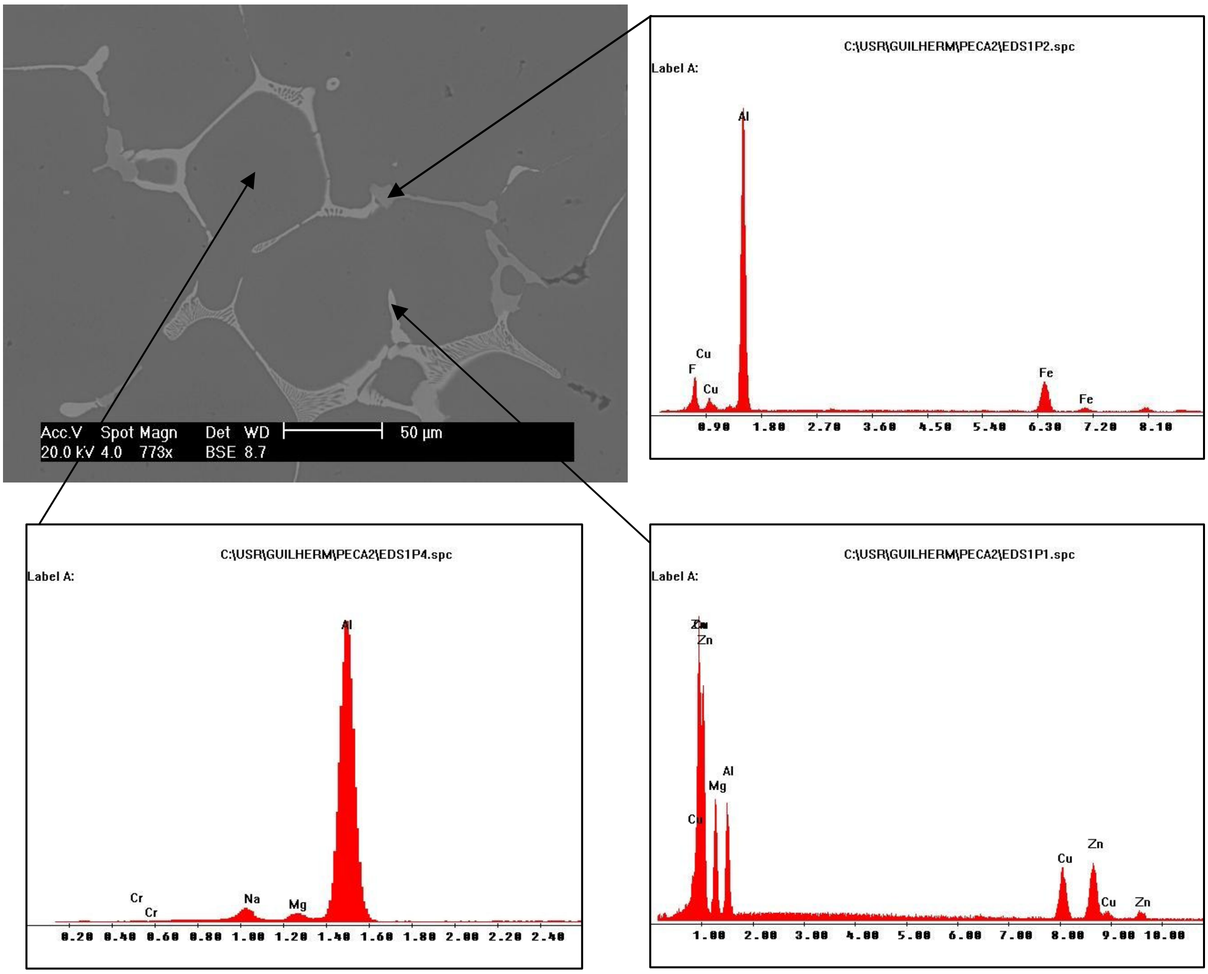


Figura 3.16 - Imagem BSE de uma amostra da liga Al-Zn-Mg e os espectros de EDS correspondente à composição da matriz e dos precipitados.

A aplicação da microscopia eletrônica de varredura para a caracterização de materiais metálicos e semicondutores está cada vez mais generalizada na indústria e nos centros de pesquisa. Novas técnicas para a preparação de amostras, novos programas para o processamento das imagens, sistemas mais robustos para o gerenciamento de operação e detectores com maior resolução são ferramentas que se apresentam para facilitar o trabalho dos pesquisadores na busca de novos e melhores materiais para o benefício da humanidade.

3.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CALLISTER, W. D. Jr. **Materials Science and Engineering**. 5ºed. New York: John Wiley & Sons, Inc.; 2000.

GOLDSTEIN, J; NEWBURY D.E. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis- A text for biologist, Materials Scientist and Geologists**., Plenum Press, New York, 2nd ed., 1992.

COLPAER, T. H. **Metalografia dos produtos Siderúrgicos Comuns**. São Paulo: Editora Edgard Blüchen Ltda.,1974.

VANDER VOORT, G V. **Metallography: Principle and practice**. New York: MaGraw-Hill Book. Co., 1984.

METALS HANDBOOK, Volume 9 - Metalografia and Microestructures -ASL Handbook Commite -American Society for Metals, ASM International, Metals Park, Ohio,1985.

MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos Materiais - Uma introdução.** Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2002.

STEERE, N. V. **Handbook of Laboratory Safety**. Cleveland:The Chemical Rubber Co.,2nd ed.,1971.

WATT, I. M. **The Principles and Practice of Electron Microscopy**. New York: Cambridge University Press, 2and ed., 1997.

SAINT-GOBAIN ABRASIVOS Ltda. Catálogo de abrasivos, em http://www.norton-abrasivos.com.br, acessado em 05 de junho de 2003.

METALS HANDBOOK. Desk Edition American Soiciety for Metals Park.Ohio: Edited by Howard E. Boyer, 1995.

GRACE DAVISON. Sílica e Adsorvente, acessado em 03 de maio de 2003.
Em: http://www.gracedavison.com.br/br/produtos/silicas.htm

WITT, A. F.,LICHTENSTEIGER, M., GATOS, H.C.. Experimental Appoach to the Quantitative Determination of Dopant Segregation During Crystal Growth on a Microescale: Ga doped Ge. **Journal of Electrochem. Soc**.; n.120, p. 11-19; 1973.

ASTM Commiteen -E 407-93. **Standard Practice for Microetching Metals and Alloys,**1993.

HENDERSON, B. **Defects in crystalline solids**. New York: Edward Arnold, 1972.

WEYHER J. L.; Sonnenberg, K.; Rucki, A.; Jäger, W.; P. Franzosi, C. Frigeri and T. Schober. Comparative study of microdefects in dislocation-free, heavily Si doped VB GaAs by DSL etching, NIR phase contrast microscopy, TEM and X-ray diffuse scattering **Materials Science and Engineering B**, v. 44, p. 242-247, 1997.

SIBILIA, J.P. **A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis**. 2nd ed.; New Jersey: VCH Publishers, Inc, 1996.

DEDAVID,B.A.; COSTA,E.M.; FERREIRA, C.R.F.. A Sutudy of Precipitates Formation in AA380.0 Aluminum Alloys Modified by The Addition of Magnesium. **J. of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.4, p.473-480, 2002.

CRUZ, H.; GONZALEZ, C.; JUÁREZ A.; HERRERA, M.; JUAREZ J. Quantification of the microconstituents formed during solidification by the Newton thermal analysis

method. **Journal of Materials Processing Technology**, v 178, n 1-3, p. 128-134, 2006.